

THÈSE

présentée à

L'UNIVERSITÉ DE NANCY I

pour l'obtention du titre de

DOCTEUR-INGÉNIEUR

par

Philippe LAGRANGE

Ingénieur des Industries Chimiques

SUJET :

**CONTRIBUTION A L'ETUDE
DE LA PHYSISORPTION ET DE LA CHIMISORPTION
DE L'HYDROGENE
PAR LES COMPOSES CARBONE.METAL ALCALIN**

Soutenue publiquement le

Mai 1975

devant la Commission d'Examen

Membres du Jury :

Président : M. J. AUBRY
Examineurs : M^{me} M. BASTICK
MM. A. HEROLD
A. METROT



Digitized by the Internet Archive
in 2026

THÈSE

présentée à

L'UNIVERSITÉ DE NANCY I

pour l'obtention du titre de

DOCTEUR-INGÉNIEUR

par

Philippe LAGRANGE

Ingénieur des Industries Chimiques

SUJET :

**CONTRIBUTION A L'ETUDE
DE LA PHYSISORPTION ET DE LA CHIMISORPTION
DE L'HYDROGENE
PAR LES COMPOSES CARBONE.METAL ALCALIN**

Soutenue publiquement le

Mai 1975 devant la Commission d'Examen

Membres du Jury :

Président : M. J. AUBRY
Examineurs : Mme M. BASTICK
MM. A. HEROLD
A. METROT

A Mon Maître, Monsieur le Professeur Albert HEROLD

Hommage respectueux et reconnaissant

A mes Parents et Amis

AVANT-PROPOS

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Chimie Minérale Appliquée, sous la direction de Monsieur le Professeur A. HEROLD.

Que mon Maître trouve ici l'expression de ma gratitude pour l'intérêt avec lequel il a suivi mes recherches.

Je remercie vivement Monsieur le Doyen J. AUBRY d'avoir bien voulu présider mon Jury de Thèse.

Je remercie également Madame le Professeur M. BASTICK pour avoir accepté d'examiner ce travail.

Je veux remercier encore Monsieur A. METROT pour les conseils nombreux qu'il m'a apportés, et pour avoir accepté de participer à mon Jury.

Mes remerciements s'adressent également à Monsieur P. MERIEL du C.E.A. pour les mesures de diffraction neutronique, et à Messieurs D. DELOCHE et M. LALOE de la Société "L'Air Liquide" pour les mesures calorimétriques.

Je ne saurais enfin oublier tous les membres du Laboratoire qui ont bien voulu m'aider, et tout particulièrement Mesdames M. LELAURAIN et F. ROCHER, Mademoiselle M. PORTMANN, et Messieurs D. GUERARD, J.F. MARECHE, G. FURDIN et J.C. VIGNERON.

SOMMAIRE

	<u>Page</u>
INTRODUCTION	
PREMIERE PARTIE	
PHYSISORPTION DE L'HYDROGENE DANS LES COMPOSES CARBONE - METAL ALCALIN	3
1 - PHYSISORPTION DE L'HYDROGENE DANS LES COMPOSES GRAPHITE - POTASSIUM	4
1 - 1 - Etude thermodynamique	4
a - Tracé d'un réseau d'isothermes	4
b - Mesures calorimétriques	10
c - Interprétation	12
1 - 2 - Etude dilatométrique	12
1 - 3 - Cinétique - Essais de mesures	15
1 - 4 - Etude de la résistivité	15
1 - 5 - Cas des composés dont le stade est différent de deux	17
1 - 6 - Essais d'interprétation	17
2 - PHYSISORPTION DE L'HYDROGENE DANS LES COMPOSES D'INSERTION DU POTASSIUM DANS DES CARBONES AUTRES QUE LE GRAPHITE	22
2 - 1 - Composés des carbones durs	22
2 - 2 - Composés des fibres de carbone	22
2 - 3 - Composés des carbones tendres	23
a - Coke de pétrole 1250°C	23
b - Coke de pétrole 2000°C	26
2 - 4 - Interprétation	26
3 - PHYSISORPTION SELECTIVE DE L'HYDROGENE ET DU DEUTERIUM DANS LE COMPOSE GRAPHITE - POTASSIUM DE SECOND STADE	30
3 - 1 - Physisorption du protium et du deutérium	30
3 - 2 - Appareillage	30
3 - 3 - Description du système	31
3 - 4 - Résultats expérimentaux	33

4 - PHENOMENE DE TAMIS MOLECULAIRE AVEC D'AUTRES GAZ ET DANS DES COMPOSES CARBONE - ALCALIN AUTRE QUE LE POTASSIUM	37
4 - 1 - Composés graphite - alcalin lourd	37
4 - 2 - Composés carbone - alcalin léger	38
5 - CONCLUSION	39

DEUXIEME PARTIE

CHIMISORPTION DE L'HYDROGENE DANS LES COMPOSES CARBONE - METAL ALCALIN	40
--	----

1 - RAPPEL	41
1 - 1 - Composés graphite - alcalins	41
1 - 2 - Composés carbone - alcalins	42
2 - CAS DU COMPOSE KC_8 DE PREMIER STADE	43
2 - 1 - Etude radiocristallographique du composé saturé $KC_8H_{2/3}$	43
2 - 2 - Examen neutrocristallographique du composé $KC_8H_{2/3}$	45
2 - 3 - Confirmation du second stade - Composés de biinsertion	50
2 - 4 - Physisorption de l'hydrogène dans le composé ternaire KC_8H_x	51
2 - 5 - Mesures électromagnétiques	56
2 - 6 - Chimie- et physi-sorption dans KC_8 préparé à partir de coke de pétrole 1250°C	57
3 - CAS DU COMPOSE DE SECOND STADE KC_{24}	58
3 - 1 - Examen radiocristallographique	58
3 - 2 - Essai d'interprétation : modèle des stades pauvres successifs	58
3 - 3 - Confrontation du modèle et des résultats expérimentaux	59
3 - 4 - Physisorption de l'hydrogène dans le produit $KC_{24}H_y$	61
4 - CAS DES COMPOSES TERNAIRES GRAPHITE - POTASSIUM - CÉSIIUM	63
5 - CONCLUSION	66

TROISIEME PARTIE

ESSAIS DE PHYSISORPTION DE L'HYDROGENE DANS D'AUTRES COMPOSES D'INSERTION	68
---	----

1 - PHYSISORPTION SUR LE FLUORURE DE GRAPHITE	69
2 - AUTRES ESSAIS	69
3 - PERSPECTIVES ULTERIEURES	71

CONCLUSION	72
------------	----

ANNEXES

I - PREPARATION DES COMPOSES D'INSERTION	74
II - TRACE D'UNE ISOTHERME	75
III - THERMODYNAMIQUE DE LA SORPTION SIMPLE	77
IV - THERMODYNAMIQUE DE LA SORPTION SELECTIVE	79
V - CALCUL THEORIQUE DES INTENSITES DES REFLEXIONS 001 DU COMPOSE $KC_8H_{2/3}$ (radio- et neutro-cristallographie)	81
	84

BIBLIOGRAPHIE

INTRODUCTION

Les composés d'insertion des métaux alcalins dans le graphite se montrent très réactifs vis-à-vis des gaz. Aussi distingue-t-on deux types de réactions.

Tout d'abord, les réactions fortement exothermiques : c'est le cas des halogènes, de l'oxygène, de CO, CO₂, NO, NO₂, SO₂, etc... Ces réactions conduisent à des produits d'inclusion, qui sont des dispersions de composés cristallisés dans la masse du graphite, ou dans le cas de réactions incomplètes, des dispersions dans des composés lamellaires de stade plus élevé (1,2).

Quand l'action du gaz sur le métal inséré est peu exothermique, il y a compétition entre le carbone et le gaz qui sollicitent le métal alcalin, tous deux étant accepteurs d'électrons. Il se forme alors un composé ternaire. C'est le cas de l'hydrogène et du deutérium (3,4,5). La formation du ternaire est d'autant plus facile que l'alcalin est moins bien lié aux feuillets carbonés ; ceci explique les différences de réactivité observées lorsqu'on change l'alcalin, le stade (3,4) ou la variété de carbone du composé d'insertion (5).

Un troisième phénomène a lieu à basse température avec l'hydrogène. Il s'agit d'un effet de "tamis moléculaire", observé par C. GEHIN (5) au laboratoire et par K. TAMARU (6) au Japon. C'est ce phénomène que nous avons étudié dans la première partie de ce travail, et qui a été utilisé ensuite comme moyen d'exploration de la structure de certains composés d'insertion du potassium dans des carbones autres que le graphite.

Nous avons repris, dans la seconde partie, l'étude de la chimisorption

de l'hydrogène par les composés carbone - potassium. Ce travail a permis de discerner les processus mis en jeu lors de cette hydrogénation, et de mieux connaître la structure des ternaires ainsi formés.

Enfin, la troisième partie est consacrée à la recherche de nouveaux tamis moléculaires dans la gamme des composés lamellaires d'insertion du graphite. En outre, elle ouvre une voie vers d'autres structures d'accueil à deux dimensions, susceptibles peut-être de fonctionner comme tamis.

PREMIERE PARTIE

PHYSISORPTION DE L'HYDROGENE DANS LES COMPOSES CARBONE - METAL ALCALIN

C. GEHIN a montré que les composés ternaires de formule KC_8H_x étaient susceptibles de fixer de nouvelles quantités d'hydrogène à la température de l'azote liquide, la désorption ayant lieu lors du retour à la température ambiante (5).

D'autre part, des essais de fixation d'hydrogène à basse température ont été réalisés en 1970 par K. TAMARU, avec les composés binaires graphite - potassium (6). Seul, le composé de deuxième stade KC_{24} s'est révélé capable de sorber l'hydrogène, la saturation étant atteinte pour un rapport $\frac{H_2}{K}$ voisin de 2. Il a montré de plus que la molécule H_2 ne se rompait pas au cours de la fixation, imaginant ainsi qu'il s'agissait vraisemblablement d'une physisorption.

Dans ce travail, une étude thermodynamique a été réalisée de façon systématique, puis a été complétée par une série de mesures physiques diverses, et enfin a été étendue aux composés préparés à partir de variétés de carbone autres que le graphite.

1 - PHYSISORPTION DE L'HYDROGENE DANS LES COMPOSES GRAPHITE - POTASSIUM

1 - 1 - Etude thermodynamique

a) Tracé d'un réseau d'isothermes

Le schéma de l'appareillage est représenté sur la figure 1. Une quantité connue d'hydrogène est introduite dans la cellule contenant le composé. Une fois l'équilibre atteint, on mesure la pression d'hydrogène et l'on détermine ainsi un point de l'isotherme.

La cellule de sorption qui contient le composé est maintenue à basse température à l'aide d'un cryostat (figure 2). Il est constitué d'un bloc d'aluminium, plongé dans un vase Dewar rempli d'azote liquide. Une cavité ménagée dans le bloc est réchauffée par un petit four d'une puissance de quelques watts. La mesure de température est réalisée au moyen d'un thermocouple cuivre - constantan étalonné ; cette température reste constante au 1/10 de degré environ.

L'annexe II indique la façon de tracer une isotherme à partir des mesures de pression.

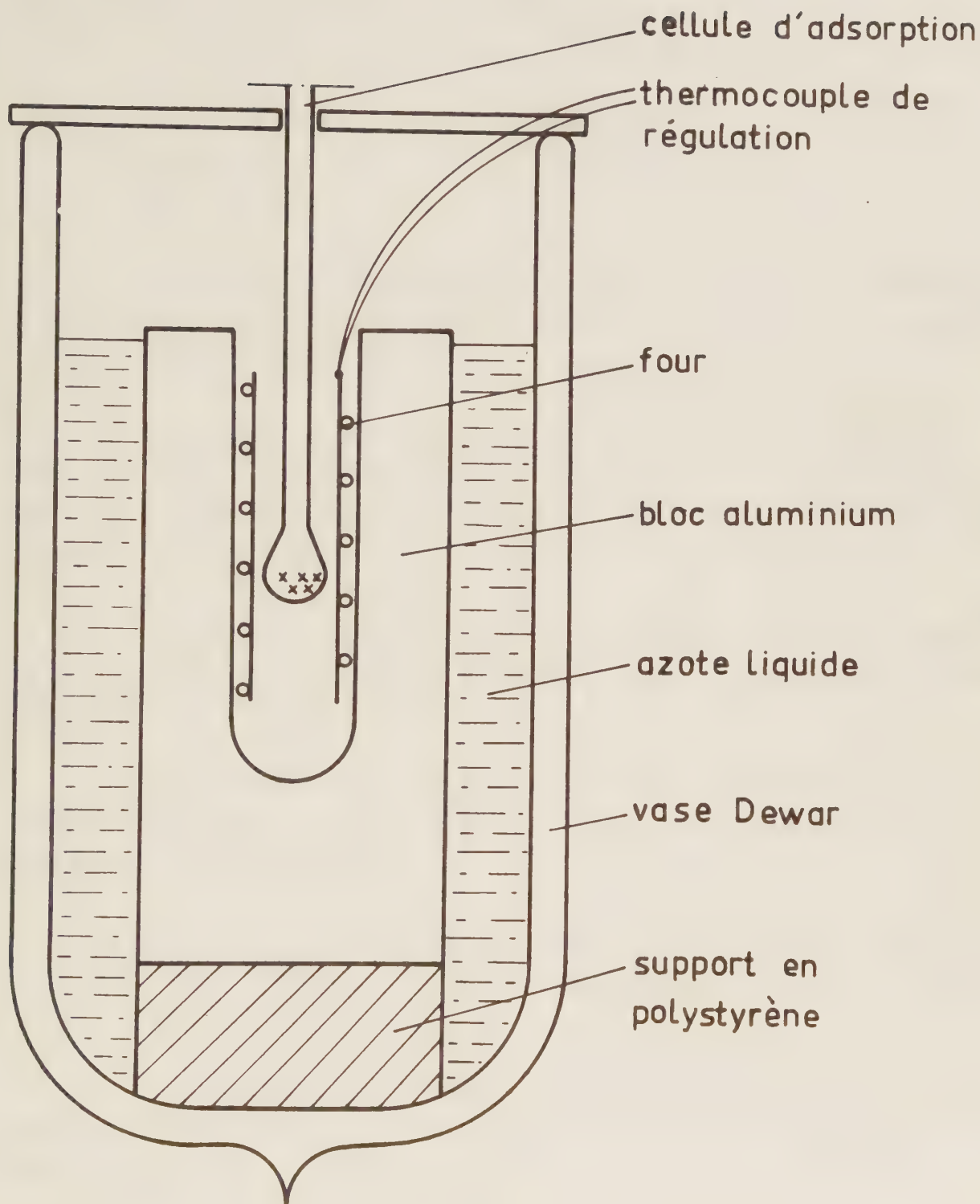


Figure 2 - Cryostat

Pour un composé de formule $KC_{24,4}$, un réseau d'isothermes a ainsi été tracé pour les températures suivantes (figure 3) :

- | | |
|-------------|-------------|
| (1) 85,4 K | (6) 109,0 K |
| (2) 90,6 K | (7) 112,4 K |
| (3) 93,2 K | (8) 117,6 K |
| (4) 102,0 K | (9) 123,0 K |
| (5) 106,6 K | |

Le rapport $n = \frac{H_2}{K}$ tend vers une limite voisine de 1,9. Toutefois, dans le domaine de pression exploré, la saturation n'est atteinte que pour les 3 premières isothermes ($T < 93,2$ K).

Ces isothermes, qui présentent une seule marche et possèdent un point d'inflexion, sont comparables aux isothermes B E T du type V, correspondant à un corps poreux, dont le nombre de couches sorbées est limité, avec une saturation des pores.

Lorsque la température croît, les isothermes se couchent progressivement sur l'axe des pressions, le point d'inflexion se déplaçant dans le sens des pressions croissantes.

La valeur limite du rapport $n = \frac{H_2}{K}$ étant voisine de 1,9, on peut imaginer l'existence de 2 sites accessibles par les molécules d'hydrogène, pour chaque atome de potassium.

Dans l'annexe III, on constate que le tracé de la courbe $\log P$ vs $\frac{1}{T}$ à n constant permet d'atteindre la chaleur isostérique et l'entropie différentielle de sorption.

Sur la figure 4, ces courbes, qui sont des droites, ont été tracées pour diverses valeurs de n . Et les résultats numériques sont rassemblés dans le tableau qui suit.



Figure 3 - Réseau d'isothermes (sorption de H_2 dans KCl)

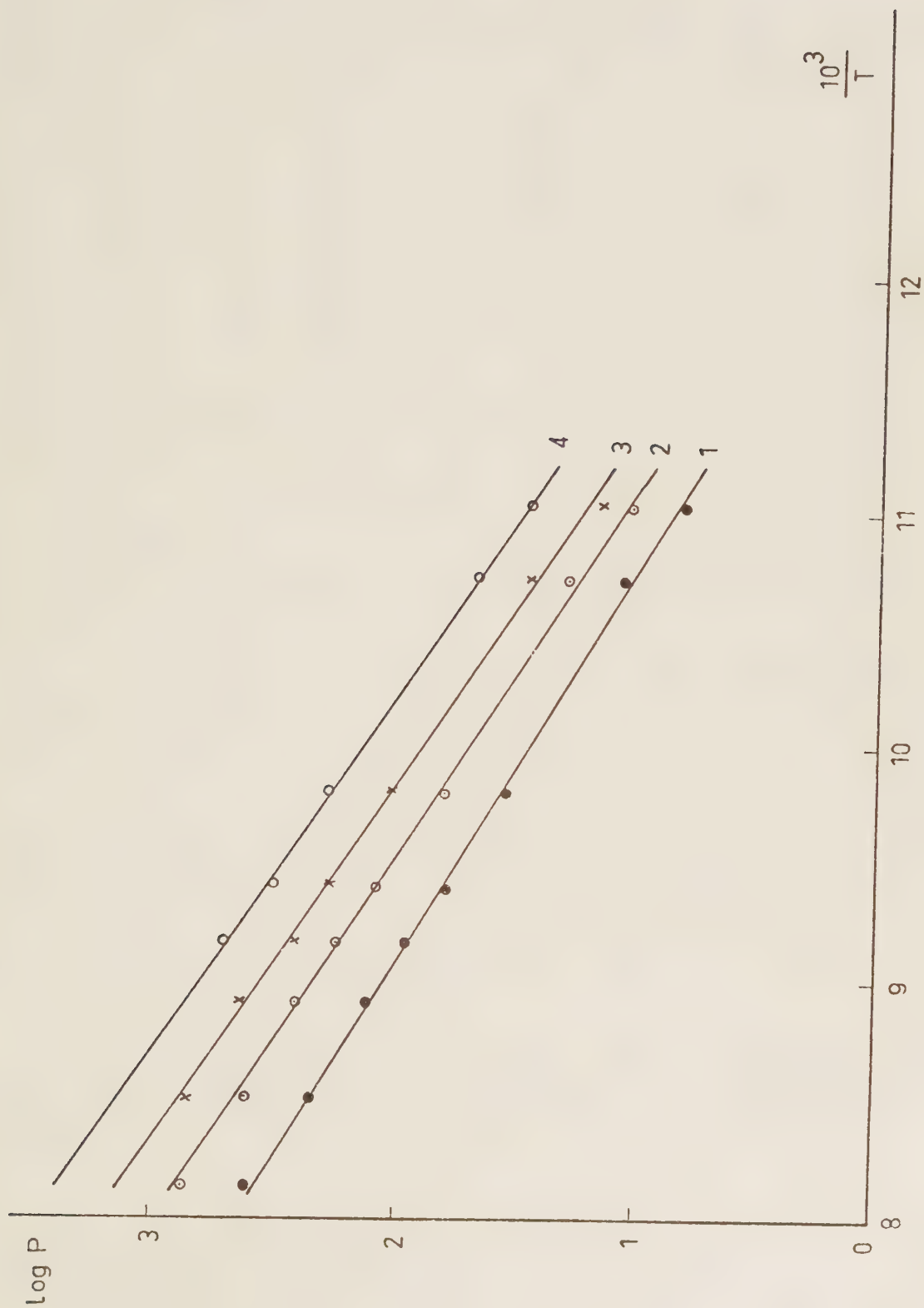


Figure 4

T en K	Pressions en torrs			
	1 n = 0,2	2 n = 0,5	3 n = 1	4 n = 1,5
85,4	4,75	7,5	10,0	12,5
90,6	6,5	11,0	15,0	25,5
93,2	11,5	20,0	31,0	48,0
102,0	35,0	65,0	110,0	195,0
106,6	62,5	122,5	191,0	327,5
109,0	92,5	177,5	270,0	512,5
112,4	132,5	260,0	437,5	-
117,6	222,5	415,0	720,0	-
123,0	407,5	730,0	-	-
$h_g^o - h_a$ en kcal/mole	2,7	2,9	3,0	3,0
$s_g^o - s_a$ en cal/mole.K	28,2	30,4	31,9	32,9

Comme l'indique la figure 5, la chaleur isostérique et l'entropie différentielle de sorption standard sont des fonctions croissantes du taux d'hydrogénation.

b) Mesures calorimétriques

Une étude calorimétrique a permis d'évaluer directement les variations de la chaleur isostérique en fonction du taux d'hydrogène sorbé, à la température de 77 K.

Une ampoule contenant le composé KC_{24} est placée dans un calorimètre d'adsorption isotherme à thermopile, et l'adsorbat est introduit dans la cellule à un débit faible et constant. Il se produit une adsorption continue qui engendre un flux thermique, enregistré en permanence. On montre que, si la

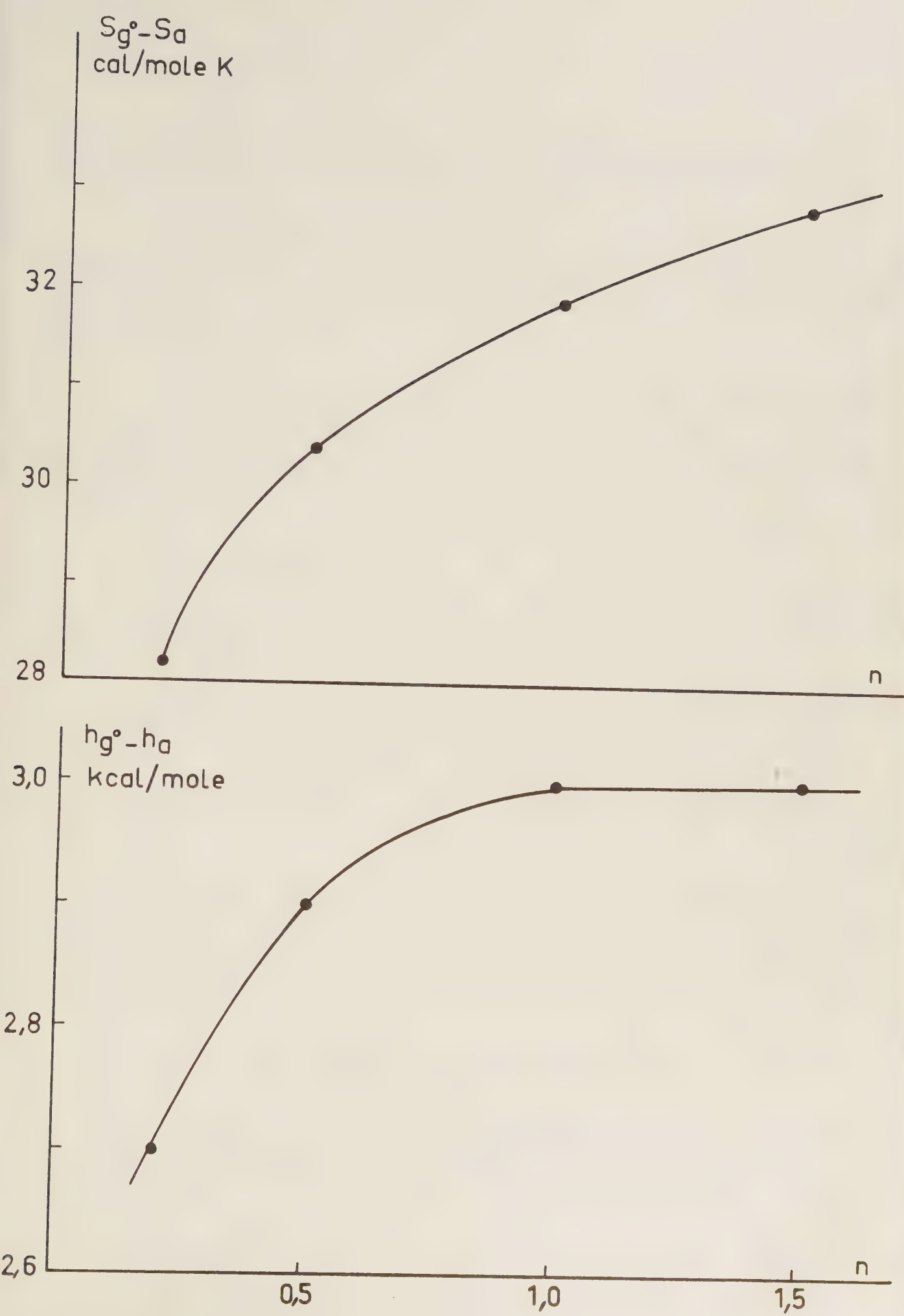


Figure 5 - Enthalpie et entropie standards de sorption

pression varie peu au cours de l'expérience, le signal calorimétrique enregistré est directement proportionnel à la chaleur isostérique de sorption (7).

Le thermogramme confirme les résultats obtenus par la méthode "isostérique" (la chaleur de sorption varie entre 2,25 kcal/mole au minimum et 2,73 kcal/mole au maximum). Et, il met en évidence un phénomène invisible par la précédente méthode (figure 6).

En effet, au cours de la fixation des trois premiers quarts du volume total sorbé, il y a croissance continue de la chaleur isostérique, et lors de la sorption du dernier quart ($n > 1,5$), cette grandeur croît brutalement pour se stabiliser, puis décroître.

c) Interprétation

Comme nous le verrons plus loin, le composé KC_{24} possède des cavités qui, à saturation, peuvent contenir quatre molécules d'hydrogène.

L'allure du thermogramme indique l'homogénéité énergétique des sites de sorption. La croissance de la chaleur isostérique montre la stabilisation thermique du système lors du remplissage des cavités. Ce surcroît d'énergie est dû certainement aux interactions latérales qu'échangent les molécules d'adsorbat.

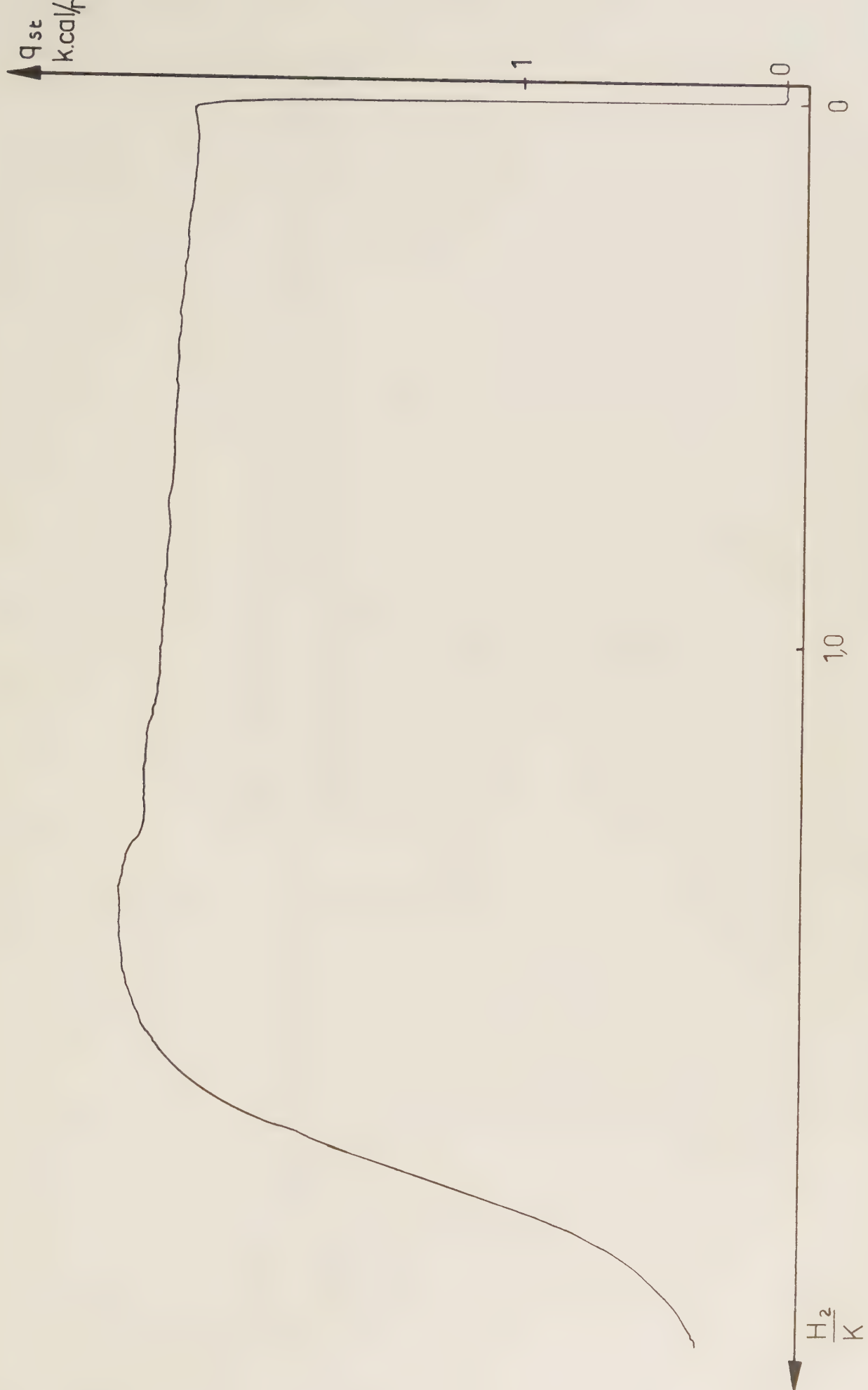
Ces forces adsorbat - adsorbat existent vraisemblablement dès le début de la fixation, en ne variant guère jusqu'au remplissage de chaque cavité par trois molécules. Par contre, l'introduction finale de la quatrième molécule met en jeu des interactions plus fortes, qui stabilisent d'autant le système.

1 - 2 - Etude dilatométrique - Exfoliation de KC_{24}

Une mesure dilatométrique a permis d'évaluer directement la dilatation selon l'axe $\vec{c}$ d'un échantillon parallélépipédique de KC_{24} , au cours de son hydrogénation à 77 K. Cet échantillon a été préparé à partir de pyrographite PGCL.

Une pression constante de 2 à 3 kgf/cm² est exercée sur l'échantillon selon son axe $\vec{c}$, afin d'éviter un éventuel déplacement latéral des feuillets lors de la sorption (figure 7). Les lectures sont effectuées au moyen d'un

Figure 6



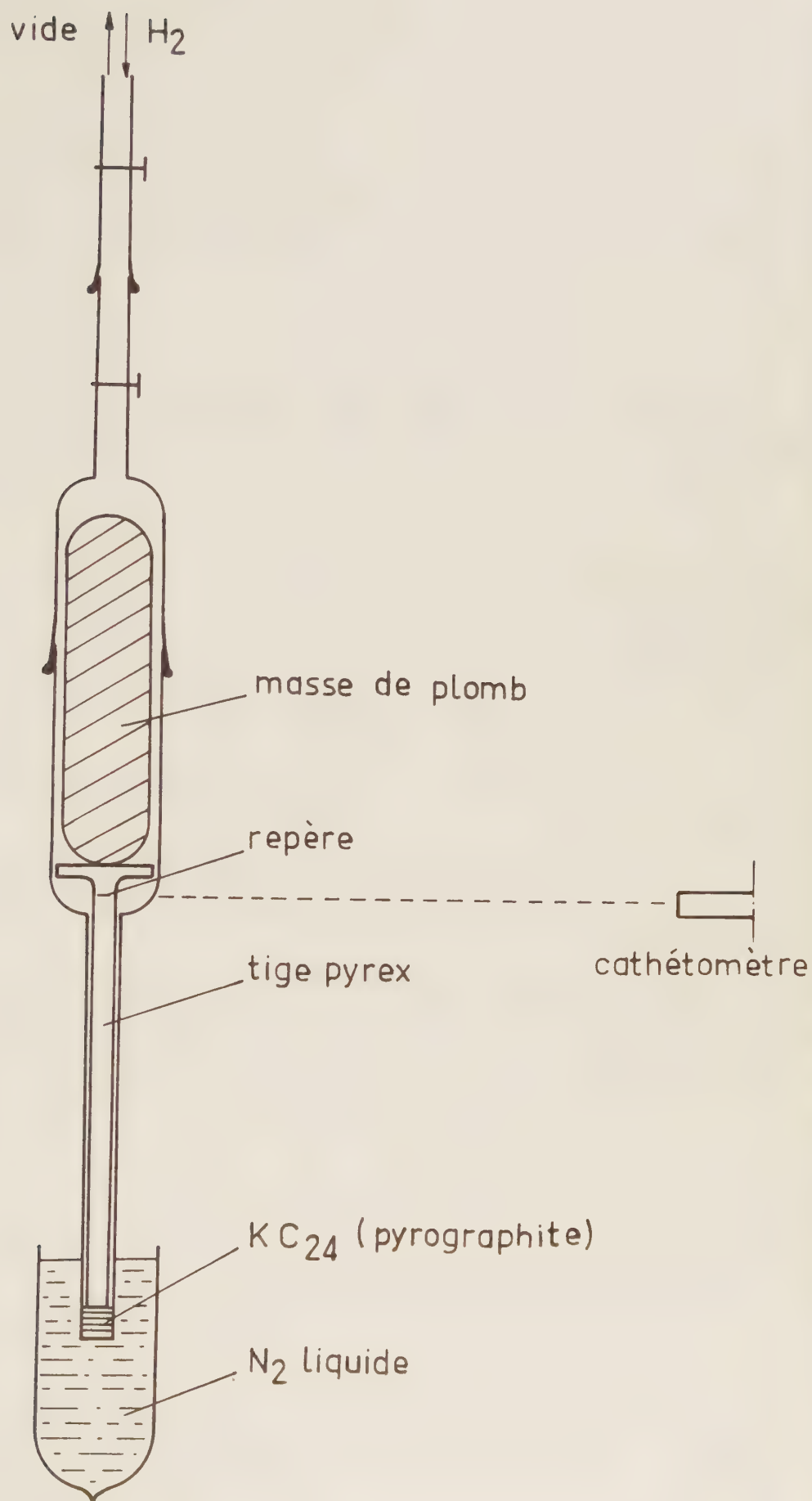


Figure 7 - Dilatomètre

cathétomètre au 1/20 de mm.

Aucune dilatation n'est mise en évidence ; aussi peut-on en fournir une limite supérieure :

$$\frac{\Delta l}{l} \leq 1,5 \text{ } \%. \text{ }$$

Un parallélipède de KC_{24} sorbe, à la température de l'azote liquide, une quantité d'hydrogène correspondant à $\frac{H_2}{K}$ voisin de 1,9. Si l'échantillon est ensuite brutalement ramené à la température ambiante, il subit une exfoliation.

Lors du réchauffement, l'hydrogène sorbé crée une importante pression à l'intérieur des feuillets et les sépare les uns des autres. Ce composé d'insertion exfolié doit évidemment posséder une surface importante ; il serait intéressant d'étudier sa capacité de sorption d'hydrogène à 77 K.

1 - 3 - Cinétique - Essais de mesures

La sorption de l'hydrogène dans KC_{24} est extrêmement rapide : l'équilibre est pratiquement atteint au bout de quelques secondes.

Des mesures de vitesse à pression constante ont été entreprises. Une petite quantité de composé (quelques mg) est placée dans un tube très mince de verre étiré ; il sorbe une fraction d'un volume d'hydrogène emprisonné sous un index de mercure, qui maintient une pression constante, et dont on suit le déplacement.

Le phénomène est si rapide, que la cinétique de sorption proprement dite semble être limitée par la vitesse de refroidissement du composé à travers la paroi de verre pyrex. Aussi n'a-t-il pas été possible d'effectuer des mesures significatives.

La réaction est beaucoup moins rapide dans le cas du composé KC_{24} du pyrographite. Il semble alors que la diffusion du gaz soit gênée au niveau des joints entre cristallites.

1 - 4 - Etude de la résistivité

Le dispositif de mesure est représenté sur la figure 8. Le composé

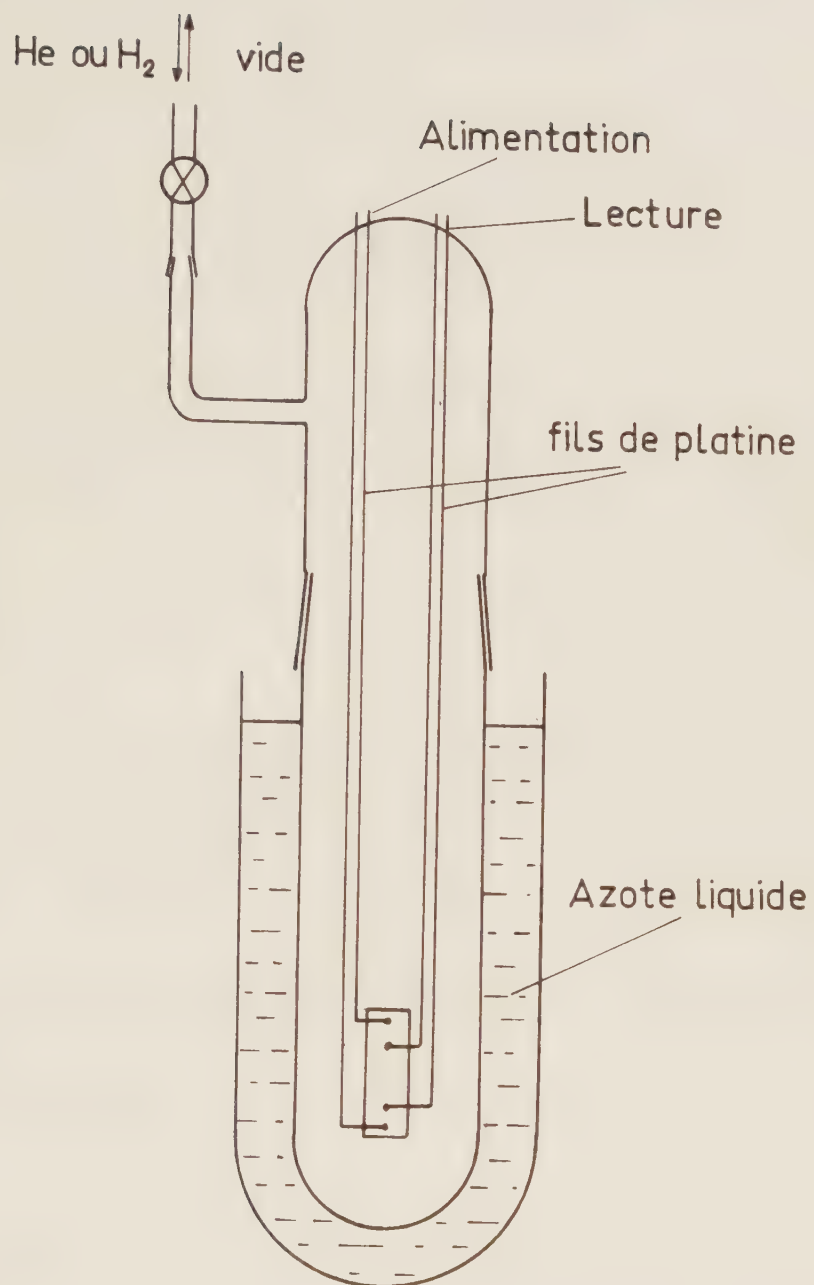


Figure 8 - Mesure de résistivité

KC_{24} , préparé à partir d'une plaquette de pyrographite HOPG, est parcouru par un courant alternatif d'intensité imposée, à l'aide de deux fils de platine. Deux autres fils permettent d'effectuer la lecture grâce à un microohmmètre (la tension aux bornes de l'échantillon est proportionnelle à sa résistance).

La plaquette de KC_{24} est enfermée dans un tube, où il est possible d'établir indifféremment une atmosphère d'hélium ou d'hydrogène.

Les mesures ont été réalisées parallèlement aux plans graphitiques de l'échantillon, à une température de 77 K.

Une première mesure de résistance est réalisée sous hélium, afin de faciliter l'échange thermique entre la paroi du tube refroidi et l'échantillon (l'équilibre thermique peut en effet être difficile à atteindre, en raison du flux de chaleur transmis par les fils de platine, qui sont soumis à un important gradient de température). Puis, une seconde expérience est effectuée sous atmosphère d'hydrogène.

Il n'y a pas de variation de résistance de l'échantillon entre ces deux essais. Donc, la fixation d'hydrogène dans KC_{24} ne s'accompagne d'aucune variation de résistivité. Ceci semble confirmer le fait que les liaisons entre le solide et l'adsorbat ont une nature essentiellement physique.

1 - 5 - Cas des composés dont le stade est différent de 2

Des essais de sorption ont été réalisés avec des composés graphite - potassium des 3ème et 4ème stades environ ($KC_{34,3}$ et $KC_{45,5}$).

Dans les deux cas, le rapport limite $\frac{H_2}{K}$ est voisin de 1,9. Et, une isotherme tracée avec le composé de 3ème stade à 77 K vient se confondre exactement avec celle correspondant au composé KC_{24} , tracée à la même température.

Par contre, le composé de premier stade KC_8 ne peut fixer l'hydrogène.

1 - 6 - Essais d'interprétation

Le composé KC_8 est le plus riche en potassium. Les couches métalliques insérées de structure dite octale, sont denses.

Par contre, les composés de stade supérieur (KC_{24} , KC_{36} , KC_{48} ...) comportent des couches insérées moins denses (structure dodécale), ayant perdu un atome de potassium sur trois (figure 9). On peut imaginer aisément que les molécules d'hydrogène viennent se fixer dans les cavités créées par le départ des atomes de métal, puisque :

- l'adsorbat se fixe sûrement au voisinage de la couche de potassium ($\frac{H_2}{K} = 1,9$ quel que soit le stade supérieur à 1)
- seul, le composé KC_8 , qui ne possède pas ces cavités, ne fixe pas l'hydrogène.

Pour obtenir un rapport $\frac{H_2}{K}$ voisin de 2, il faut supposer que 4 molécules d'hydrogène viennent se sorber dans chacune de ces cavités.

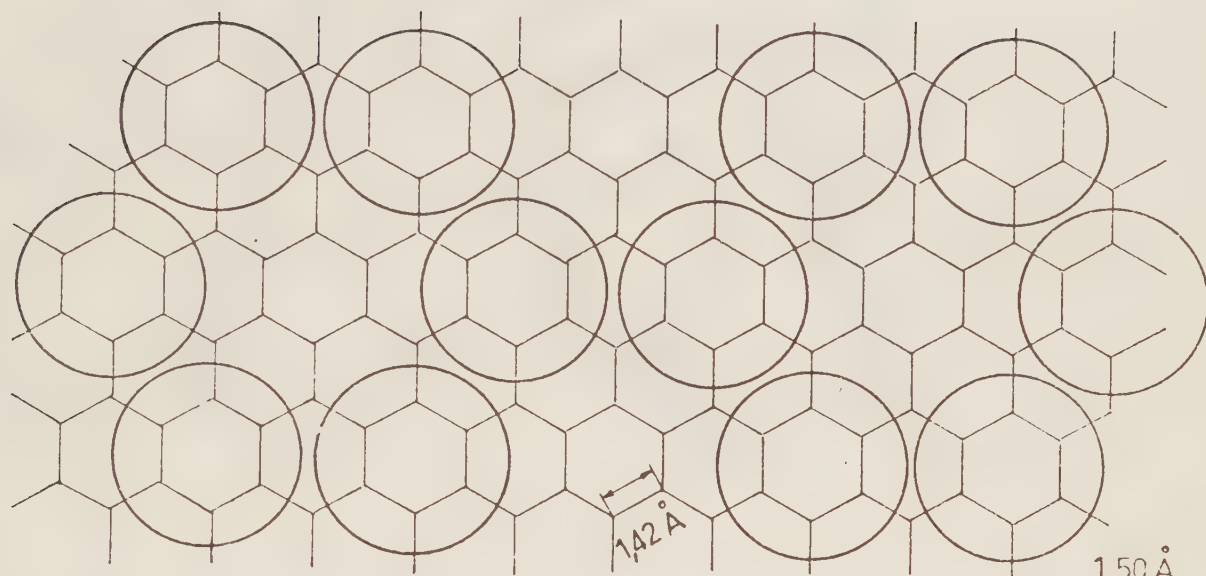
D'autre part, la moins grande rapidité de sorption dans le cas du composé préparé à partir de pyrographite, indique que les molécules gazeuses pénètrent certainement par les bords des feuillets, et se déplacent parallèlement à eux. En effet, chaque cavité est traversée par trois paires de "canaux", qui les relient toutes entre elles. On peut donc imaginer les molécules d'hydrogène se déplaçant dans ces "canaux", qui sont en réalité des successions de cavités et d'étranglements (figure 10). Toutefois, on comprend difficilement leur rapidité de diffusion entre ces feuillets.

Nous avons vu que quatre molécules se fixent dans chaque cavité mais nous ne connaissons pas, bien sûr, leurs positions relatives dans chacune d'elles. Une étude en R.M.N., restée vaine jusqu'à maintenant, n'a pu nous apporter d'éclaircissements à ce sujet.

La valeur peu élevée de la chaleur isostérique, la parfaite réversibilité et l'extrême rapidité du phénomène indiquent qu'il s'agit sûrement d'une physisorption. L'invariance de la résistivité au cours de la fixation tend à confirmer cette hypothèse.

Cette physisorption, qui a lieu dans la masse du composé, et qui ne s'accompagne d'aucune dilatation du réseau, est tout à fait comparable à un phénomène de tamis moléculaire.

structure dodécale



structure octale

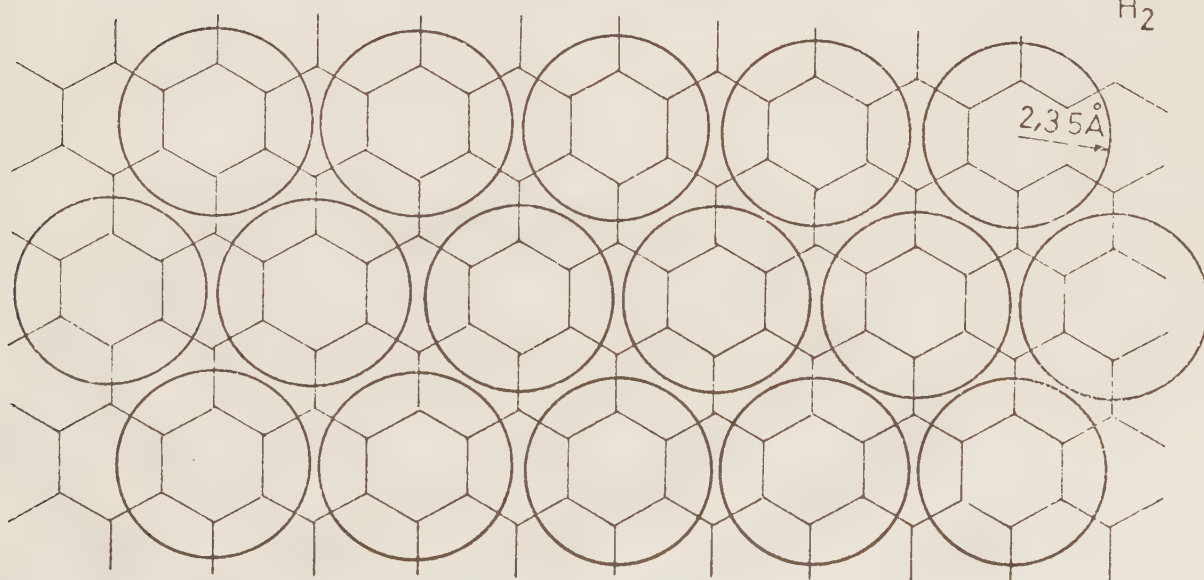
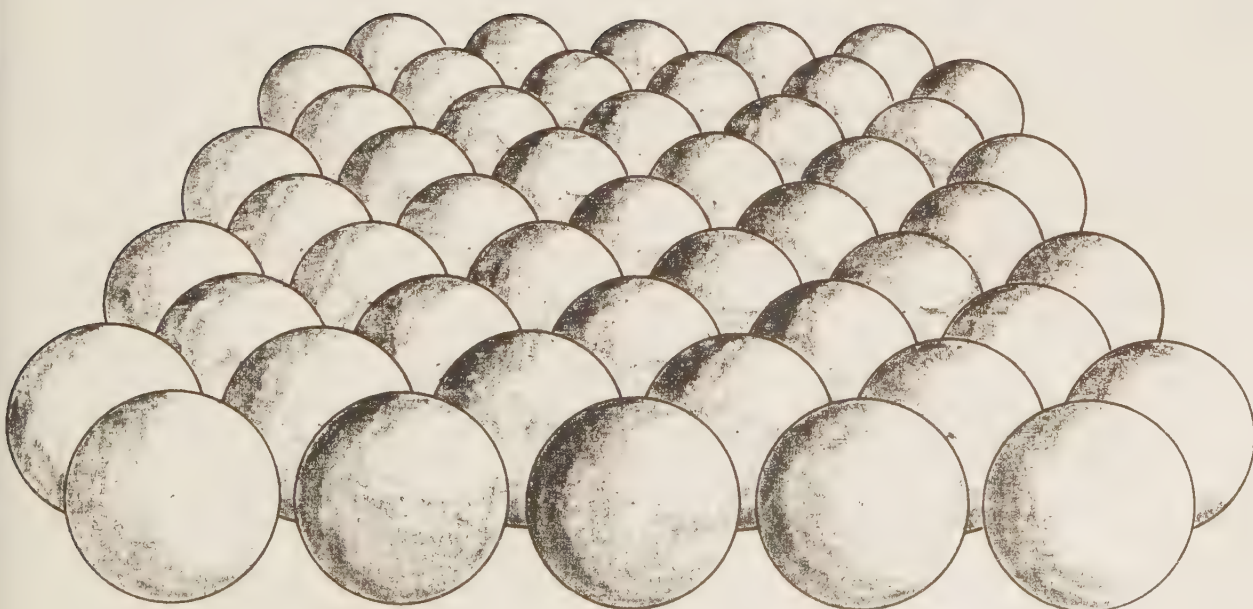


Figure 9 - Structures octale et dodécale des plans de potassium inséré

Figure 9 bis - Structures octale et dodécale des plans de potassium inséré



Structure lacunaire de type dodécal



Structure compacte de type octal

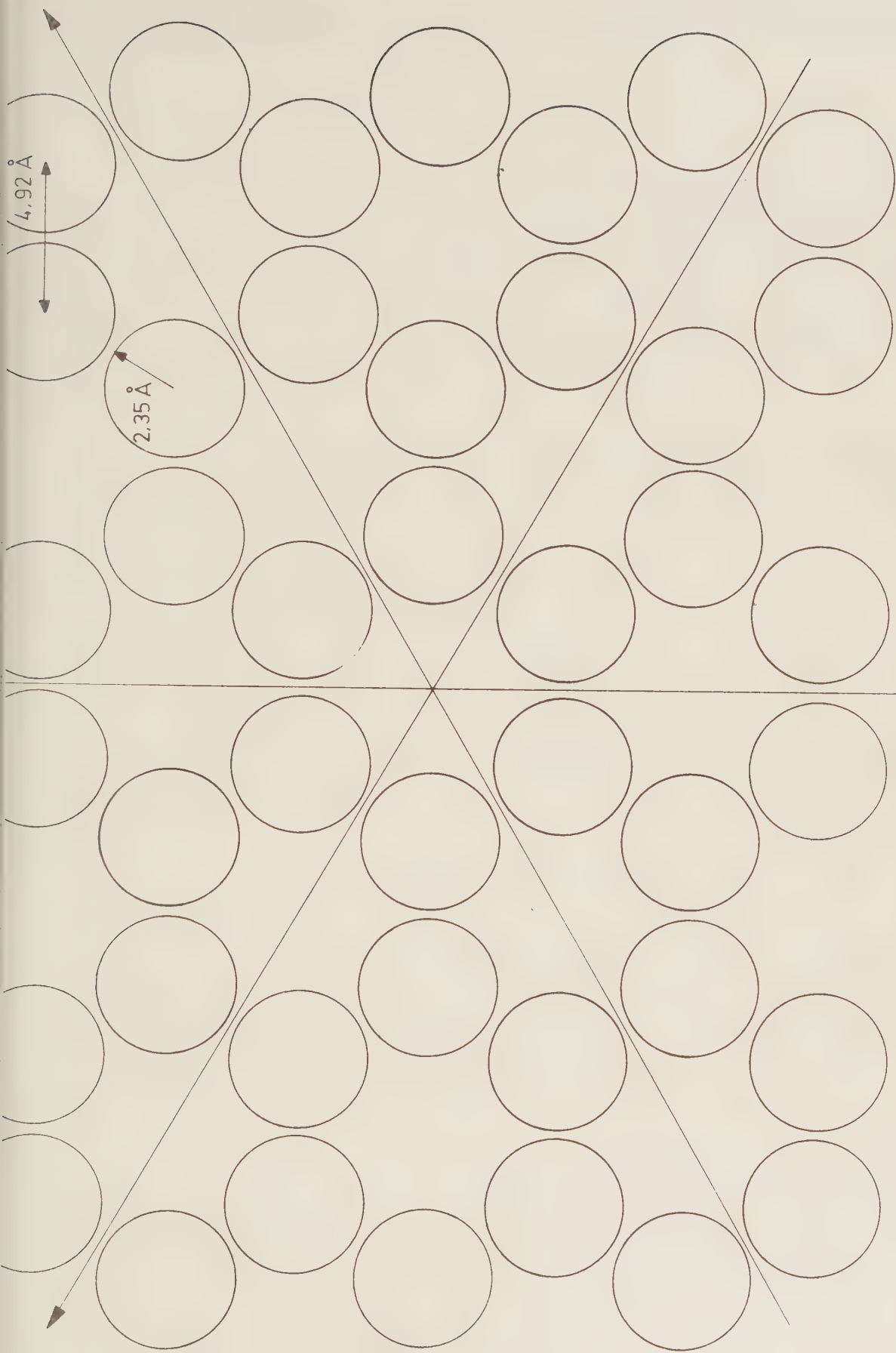


Figure 1 - Hexagonal lattice structure of the plane

2 - PHYSISORPTION DE L'HYDROGENE DANS LES COMPOSES D'INSERTION DU POTASSIUM DANS DES CARBONES AUTRES QUE LE GRAPHITE

2 - 1 - Composés des carbones durs

Les carbones non graphitisables fixent le potassium, mais les couches insérées (à peu près octales pour le premier stade, et dodécales pour les stades plus élevés) ne sont plus en épitaxie sur les feuillets carbonés. D'autre part, les composés de stade supérieur à un sont difficilement isolables, et dans la plupart des cas, on n'obtient que des mélanges de phases, ce qui est en accord avec la forme continue des courbes d'équilibre (8).

Les composés utilisés pour effectuer des essais de physisorption d'hydrogène ont été préparés à partir des carbones suivants :

- carbone vitreux V25
- coke d'anhracite du Vietnam 1650°C
- coke de saccharose 2000°C
- coke de saccharose 1000°C
- coke de saccharose activé 1000°C (*)

Ces composés sont proches d'un second stade ; mais ils se révèlent incapables de fixer l'hydrogène à 77 K. En général, il n'apparaît qu'une sorption très faible et très lente.

2 - 2 - Composés des fibres de carbone

Les fibres AC 34 (ex-polyacrylonitrile, recuites à 1200°C) et VSC (ex-rayonne, recuites à 1100°C) sont très comparables aux carbones durs. Aussi, leurs composés d'insertion du potassium de stade voisin de deux se comportent-ils comme les composés des carbones non graphitisables, et ne fixent quasiment pas d'hydrogène à basse température.

Les fibres AG 18 (ex - polyacrylonitrile, recuites à 2800°C), malgré leur dénomination, ne sont en fait pratiquement pas graphitisées. Aussi l'usage les classe-t-il généralement dans la catégorie des carbones durs. Toutefois, le composé d'insertion du potassium de second stade semble mieux défini que

* Ce coke a été usé à 10% par CO_2 pur à 900°C

dans les cas précédents. Et de plus, il fixe l'hydrogène à 77 K, comme le composé du graphite : à la saturation, $\frac{H_2}{K}$ est voisin de 1,9.

Une étude calorimétrique (cf. p. 10) permet de déterminer l'évolution de la chaleur isostérique en fonction de la quantité d'hydrogène sorbé à 77 K. Le thermogramme présente cette fois une allure toute différente : il indique une décroissance continue et monotone de la chaleur isostérique, lorsque le taux d'hydrogénation croît (figure 11).

On en conclut évidemment que les sites de sorption sont hétérogènes du point de vue énergétique, et donc vraisemblablement du point de vue structural : il s'agit donc d'un composé relativement mal organisé.

Les sites les plus énergétiques sont occupés les premiers ; et l'on ne peut rien conclure quant aux interactions entre molécules sorbées.

2 - 3 - Composés des carbones tendres

a) Coke de pétrole 1250°C

Ce coke est un carbone tendre non graphitisé. Il fixe le potassium en insertion ; mais alors que le composé de 1er stade possède des couches métalliques octales ordonnées, celles du composé de second stade sont désordonnées (8).

En partant du composé saturé, les diffractogrammes se modifient progressivement au cours de la désorption du métal (8) : au premier stade, succède un mélange des premier et second stades.

Une étude systématique d'hydrogénation physique a été entreprise sur une série d'échantillons coke - potassium, de teneur variable en potassium.

La figure 12 représente les variations du rapport $\frac{H_2}{K}$ en fonction du rapport $\frac{K}{C}$. Sur cette même planche, nous avons fait apparaître deux courbes théoriques : l'une correspond au mélange parfait $KC_8 - KC_{24}$ (1er stade octal - 2ème stade dodécal), et l'autre au mélange parfait $KC_8 - KC_{12}$ (1er stade octal - 1er stade dodécal).

Le composé saturé ne physisorbe pas l'hydrogène. Mais, un léger défaut de potassium provoque une sorption massive. La courbe expérimentale vient s'ins-

Figure 11

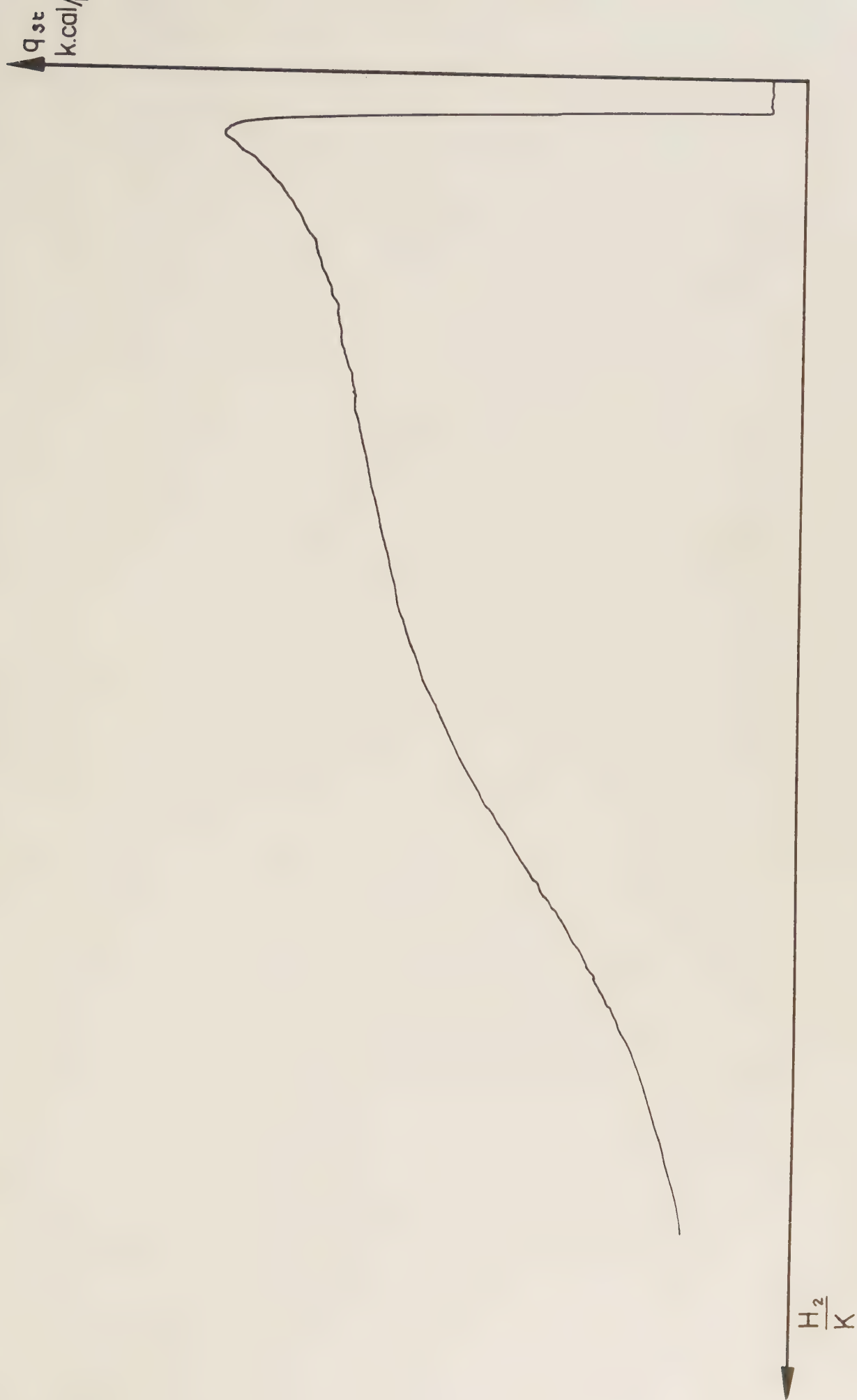
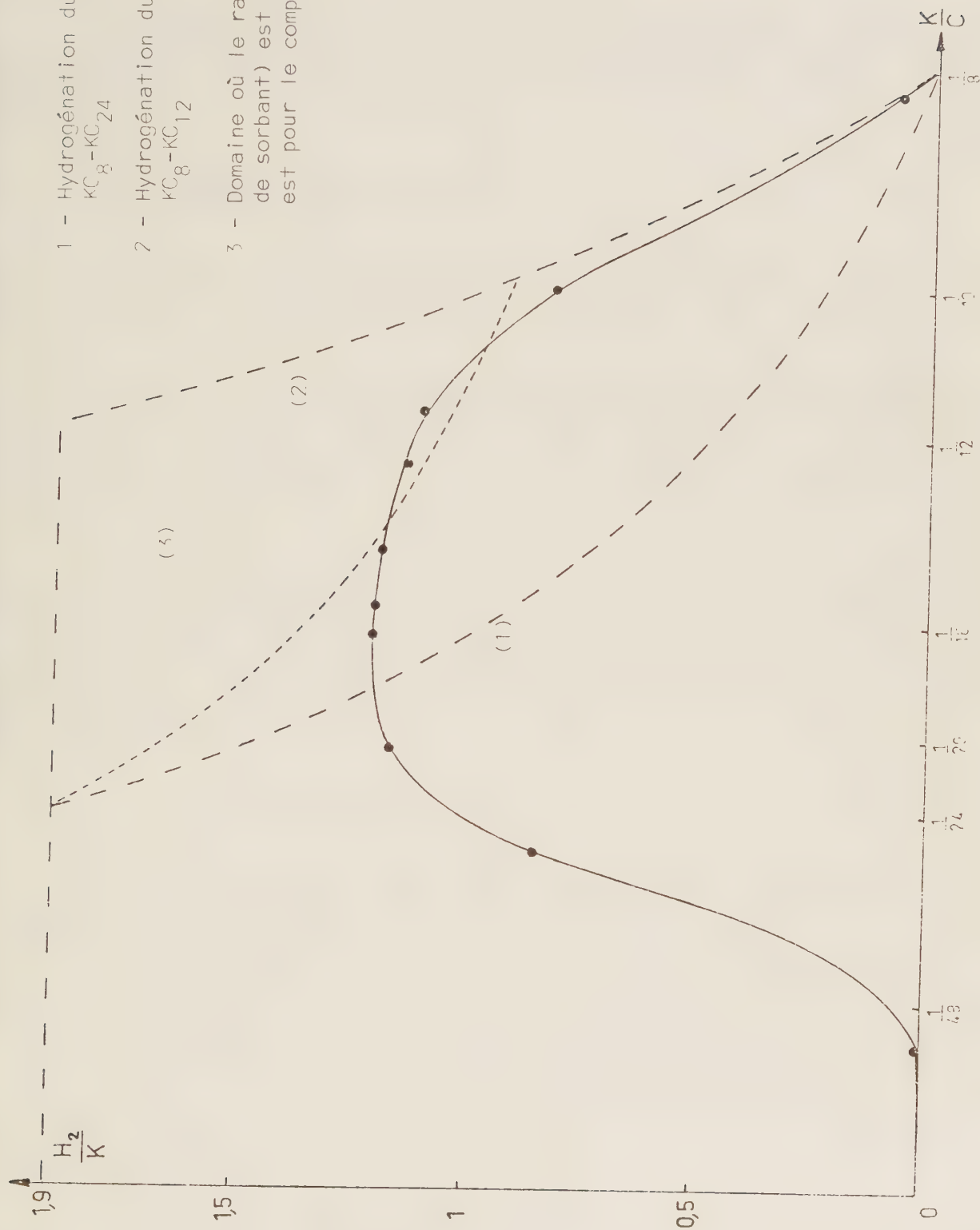


Figure 12



crise entre les deux courbes théoriques, jusqu'à une composition voisine de KC_{18} . Lorsque la teneur en potassium décroît, la quantité d'hydrogène sorbé diminue, et s'annule aux faibles teneurs.

De plus, le rapport $\frac{H_2}{K}$ n'excède pratiquement jamais la valeur 1, 2 ; et le composé de formule KC_{24} ne fixe l'hydrogène que dans un rapport voisin de 1,0.

b - Coke de pétrole 2000°C

Il s'agit d'un coke tendre partiellement graphitisé. Lorsqu'il fixe le potassium en insertion, il apparaît comme très voisin du graphite.

Sur la figure 13, nous avons représenté encore les variations du rapport $\frac{H_2}{K}$ en fonction du rapport $\frac{K}{C}$, ainsi que les deux courbes théoriques correspondant au mélange parfait $KC_8 - KC_{24}$ (1er stade octal - 2ème stade dodécal) et au mélange parfait $KC_{16} - KC_{24}$ (2ème stade octal - 2ème stade dodécal).

La courbe expérimentale s'inscrit entre ces deux courbes théoriques. La physisorption n'apparaît ici que pour une composition voisine de $\frac{C}{K} = 10$, et lorsque la teneur en potassium décroît, elle se rapproche de la courbe théorique $KC_8 - KC_{24}$. Pour les compositions voisines de KC_{24} et au-delà, le rapport $\frac{H_2}{K}$ reste voisin de 1,9.

2 - 4 - Interprétation

Les composés des carbones durs ne fixant pas l'hydrogène à basse température, on peut envisager deux explications possibles :

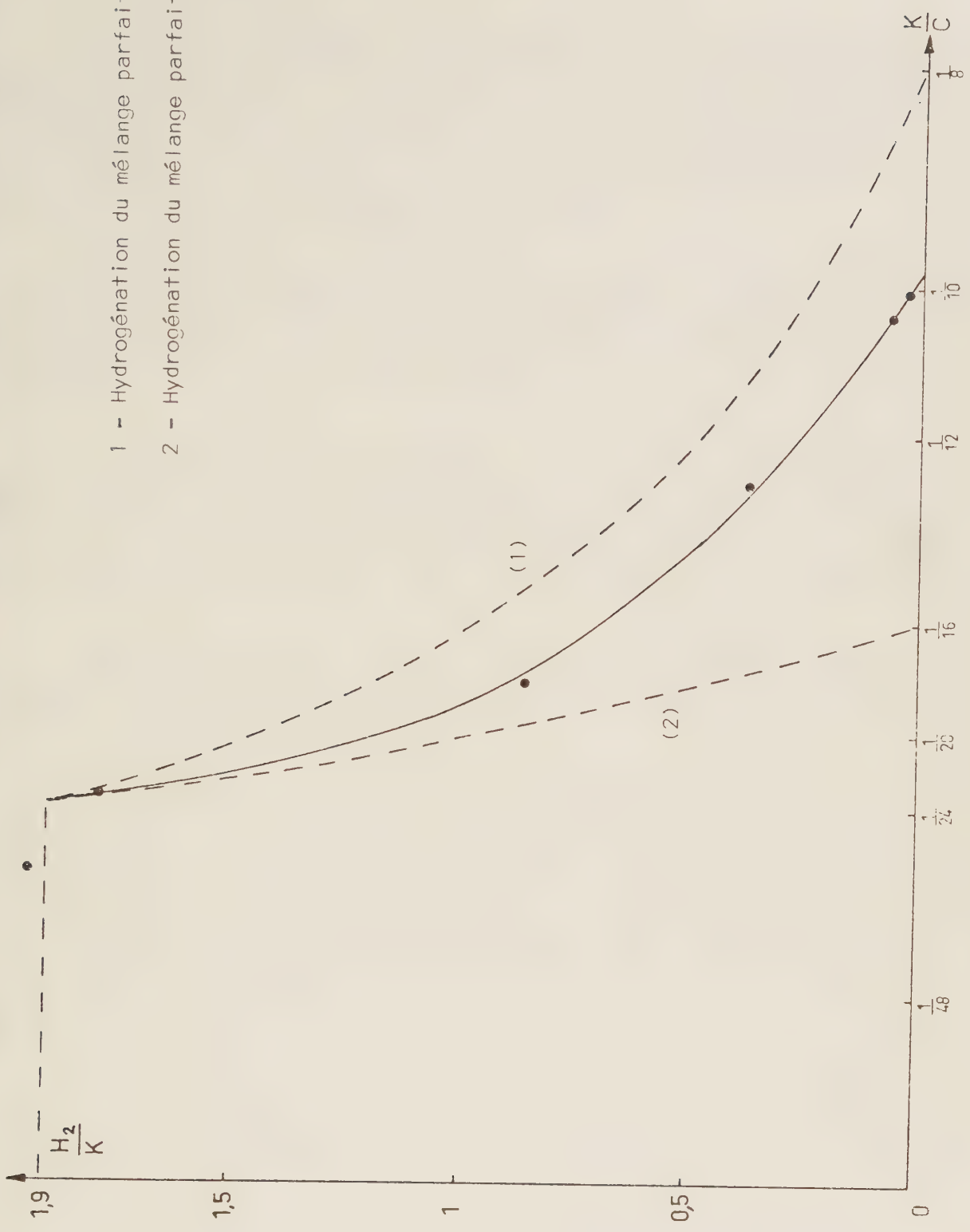
- ou les couches insérées sont octales dans les composés de stade supérieur à un : hypothèse déjà avancée par RULAND (9)
- ou les couches sont dodécales, mais inaccessibles à la physisorption.

Nous ne pouvons évidemment conclure en faveur de l'une ou de l'autre de ces hypothèses.

Les composés des carbones tendres ont un comportement tout différent, puisqu'ils physisorbent l'hydrogène, mais des différences très sensibles apparaissent lorsque leur température de recuit diffère.

- 1 - Hydrogénation du mélange parfait KC_8 -
- 2 - Hydrogénation du mélange parfait KC_{16}

Figure 13



En effet, le composé de second stade du coke de pétrole 1250°C semble posséder des sites de sorption qui ne sont pas tous accessibles aux molécules d'hydrogène. Mais la sorption importante qui apparaît aux fortes teneurs en potassium semble indiquer qu'il se forme localement des couches dodécales, alors que le composé est encore quasiment de premier stade.

On admet, en effet, que le passage du premier au second stade s'accompagne non seulement du départ d'une couche de potassium sur deux, mais aussi, comme nous l'avons vu, de la formation de couches métalliques moins denses, du type dodécal.

Pour le coke de pétrole 1250°C, il semble qu'il y ait formation précoce de couches métalliques lacunaires, bien avant la disparition d'une couche de métal sur deux : il n'y a pas simultanéité des deux processus, d'où la capacité importante de physisorption aux fortes teneurs en métal alcalin (figure 14).

Mais, ce phénomène qui tend à augmenter la capacité du tamis, est freiné par le fait que tous les sites ne sont pas accessibles aux molécules d'adsorbant.

Il y a compétition entre ces deux processus antagonistes : aux fortes teneurs en potassium ($8 < \frac{C}{K} < 10$), c'est le premier qui l'emporte, mais aux faibles teneurs (au-delà de $\frac{C}{K} = 15$), c'est le second qui devient prépondérant. Il en résulte toutefois que le rapport hydrogène sorbé sur masse de sorbant devient légèrement supérieur dans le domaine $11 < \frac{C}{K} < 13$, à ce qu'il est pour KC_{24} (graphite) (figure 12).

Il faut noter ici que le comportement de ces composés de coke tendre très peu graphitisé infirme l'hypothèse de RULAND, selon laquelle l'existence des couches lacunaires ne serait possible que dans les carbones graphitisés (9).

Dans le cas des composés du coke de pétrole 2000°C, il n'y a pas non plus simultanéité du changement de stade et de la création de couches dodécales. Mais l'effet est inverse, et il semble que le second stade apparaisse avant que ne se forment les couches dodécales (figure 14). On explique ainsi le retard à la physisorption, qui ne commence en effet qu'à partir d'un rapport $\frac{C}{K}$ voisin de 10.

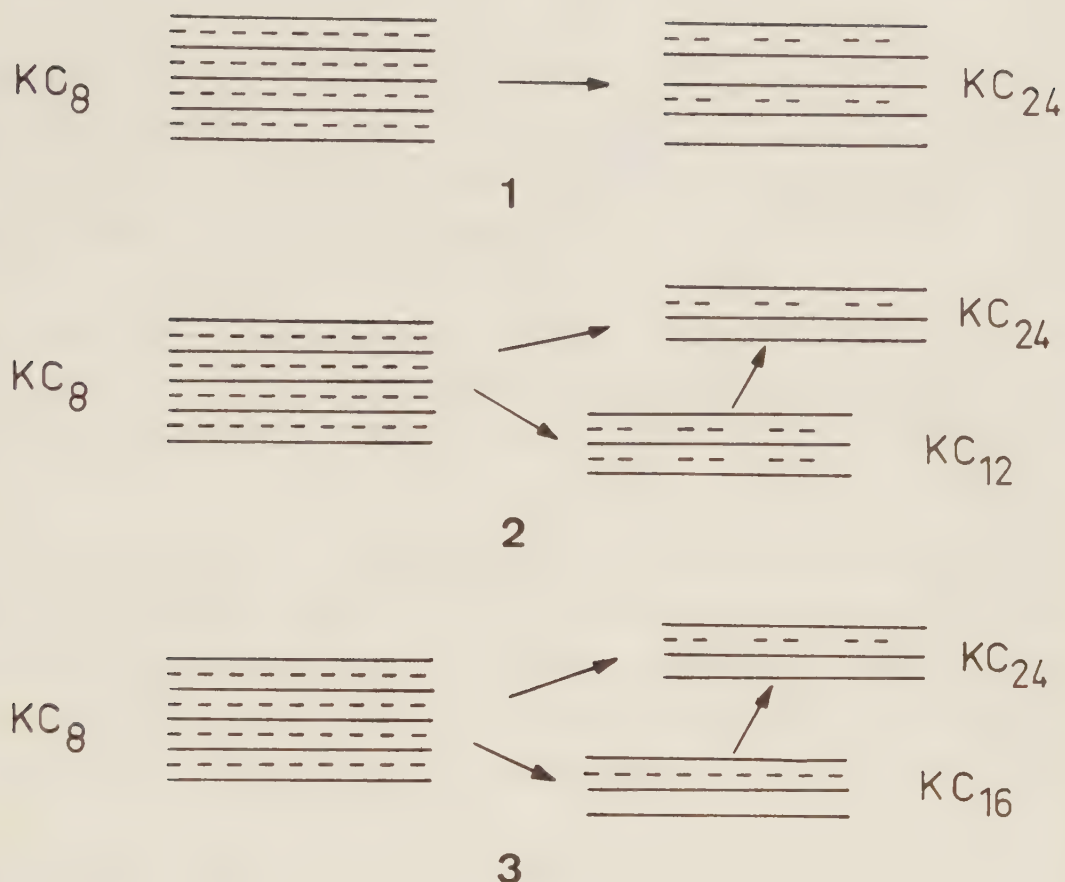


Figure 14 - Passage de KC_8 à KC_{24}

- 1 - Simultanéité parfaite du changement de stade et du changement de structure des plans insérés.
- 2 - Apparition précoce de la structure dodécale, précédant partiellement le changement de stade (modèle pour le coke de pétrole 1250°C)
- 3 - Retard à la formation de la couche dodécale, succédant partiellement au changement de stade (modèle pour le coke de pétrole 2000°C)

Contrairement au coke précédent, les sites de sorption sont tous accessibles aux molécules d'hydrogène ; et lorsque le taux de potassium inséré diminue, on se rapproche de plus en plus du comportement des composés graphite - potassium.

Une évolution profonde apparaît donc entre le coke de pétrole 1250°C et le coke de pétrole 2000°C. Elle reste encore inexpliquée ; aussi une étude identique d'une part sur le graphite et d'autre part sur un coke de pétrole 1600°C pourrait utilement éclairer cette question.

Les composés des fibres de carbone occupent une place un peu particulière, puisque les fibres 1200°C se comportent comme les carbones durs, et que les fibres 2800°C se rapprochent du graphite ou des cokes tendres fortement graphitisés.

Toutefois, on peut faire apparaître une certaine analogie entre les composés des fibres et ceux des cokes de pétrole : recuits à basse température (1200°C), les uns ne physisorbent pas et les autres possèdent un certain nombre de sites inaccessibles ; recuits à haute température, les uns et les autres sont très proches des composés du graphite (tous les sites deviennent accessibles).

3 - PHYSISORPTION SELECTIVE DE L'HYDROGENE ET DU DEUTERIUM DANS LE COMPOSE GRAPHITE - POTASSIUM DE SECOND STADE

3 - 1 - Physisorption du protium et du deutérium

Le deutérium, comme le protium, se physisorbe dans KC_{24} à basse température ($\frac{2}{K} \sim 1,9$ à saturation). Et, bien que nous n'ayons pas tracé d'isothermes, on imagine aisément que les pressions d'équilibre de sorption doivent différer, du fait que le deutérium est plus facilement condensable que le protium.

Des mélanges hydrogène - deutérium de composition connue mis en présence de la phase KC_{24} à 77 K, permettent de déterminer une courbe de partage du deutérium entre les phases gazeuse et sorbée.

3 - 2 - Appareillage

Il a été mis au point par J.F. MARECHE (10).

La physisorption est réalisée dans une boucle de circulation (figure 15), qui comporte :

- le réacteur : petite ampoule, munie d'un fritté, qui supporte le composé KC_{24}
- un manomètre à mercure, qui indique la pression du mélange gazeux dans la boucle
- une pompe électromagnétique, qui assure la circulation du gaz avec un débit voisin de $150 \text{ cm}^3/\text{mn}$, à la pression atmosphérique
- une sortie, qui permet le prélèvement des échantillons gazeux.

Le mélange protium - deutérium, mis en présence de la phase solide, a une composition connue. La physisorption a lieu dans la boucle de circulation ; et on détermine la composition du mélange gazeux à l'équilibre par analyse chromatographique :

- le gaz vecteur utilisé est l'hélium, avec un débit de $100 \text{ cm}^3/\text{mn}$
- la colonne est garnie d'alumine contaminée par Fe_2O_3 (afin d'éliminer la séparation parasite des hydrogènes ortho et para), sa température est de 77 K
- le chromatographe est muni d'un détecteur à thermistances
- la mesure des pics chromatographiques est réalisée par pesée.

La connaissance des compositions des mélanges initial et final permet de déterminer par le calcul la composition de l'adsorbat. On en déduit la courbe de partage du deutérium entre les phases gazeuse et sorbée.

Remarques : * En l'absence de circulation, l'échange est très long, en raison de la lenteur de diffusion du protium et du deutérium, aussi bien dans la phase gazeuse que dans la phase sorbée. Aussi la circulation s'est-elle avérée indispensable.

* L'incertitude sur les résultats obtenus ne permet pas de réaliser des mesures significatives dans le domaine des fortes concentrations en deutérium ($> 70\%$)

3 - 3 - Description du système

L'expérience montre qu'il y a sorption sélective dans le composé KC_{24} à 77 K : à l'équilibre, les compositions des phases gazeuse et sorbée sont

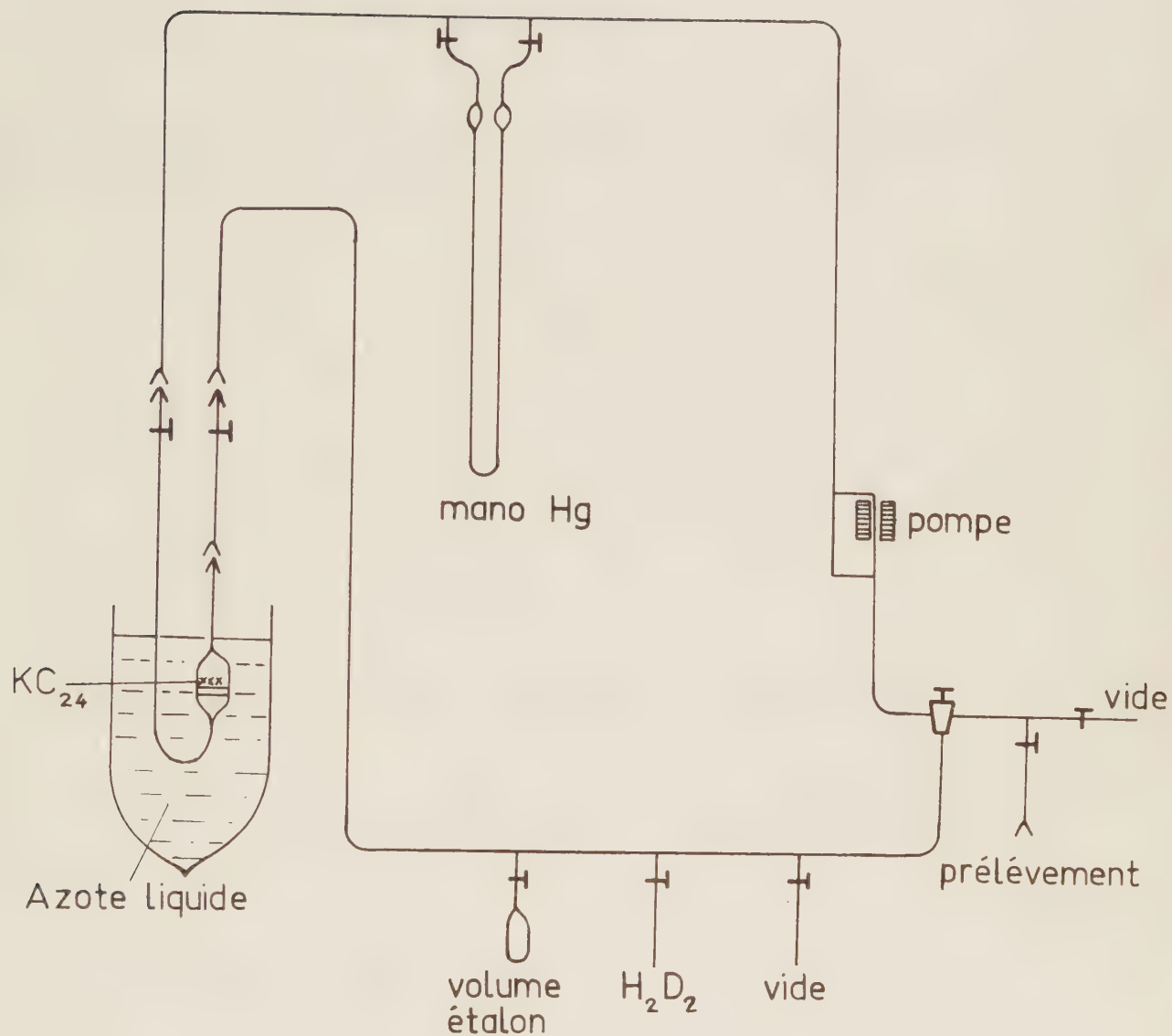


Figure 15 - Boucle de circulation pour la sorption sélective de l'hydrogène et du deutérium

différentes. Mais il n'y a pas dissociation des molécules, de sorte qu'il n'apparaît jamais de molécule HD. Le système est donc dans un état thermodynamiquement métastable : l'équilibre $H_2 + D_2 \rightleftharpoons 2HD$ n'est pas réalisé dans la phase gazeuse. P , P_{H_2} et P_{D_2} étant respectivement les pressions totale, partielle en hydrogène et partielle en deutérium à l'équilibre de sorption, on définit les titres molaires dans la phase gazeuse :

$$h' = \frac{P_{H_2}}{P} \quad d' = \frac{P_{D_2}}{P} \quad \text{avec } h' + d' = 1$$

n_{H_2} et n_{D_2} représentent les nombres de moles d'hydrogène et de deutérium sorbées dans une mole de KC_{24} . On définit de la même manière, les titres molaires dans la phase sorbée :

$$h = \frac{n_{H_2}}{n_{H_2} + n_{D_2}} \quad d = \frac{n_{D_2}}{n_{H_2} + n_{D_2}} \quad h + d = 1$$

$$n_{H_2} + n_{D_2} = 1,9$$

La courbe de partage du deutérium est le diagramme carré d vs d' .

Le facteur de séparation α est, généralement défini par l'égalité :

$$\alpha = \frac{\left[\frac{D}{H + D} \right]_{\text{solide}}}{\left[\frac{D}{H + D} \right]_{\text{gaz}}}$$

Il est possible aussi de l'écrire sous la forme : $\alpha = \frac{d}{d'}$

Graphiquement, α est la pente de la droite qui joint l'origine à un point de la courbe de partage. Il varie donc avec la composition de la phase gazeuse en équilibre.

3 - 4 - Résultats expérimentaux

La courbe de partage du deutérium a été réalisée à 77K et sous une pression totale constante de 495 torrs.

Il y a sorption sélective du deutérium dans le composé KC_{24} : la phase sorbée est plus riche en cet isotope que la phase gazeuse (figure 16 et tableau)

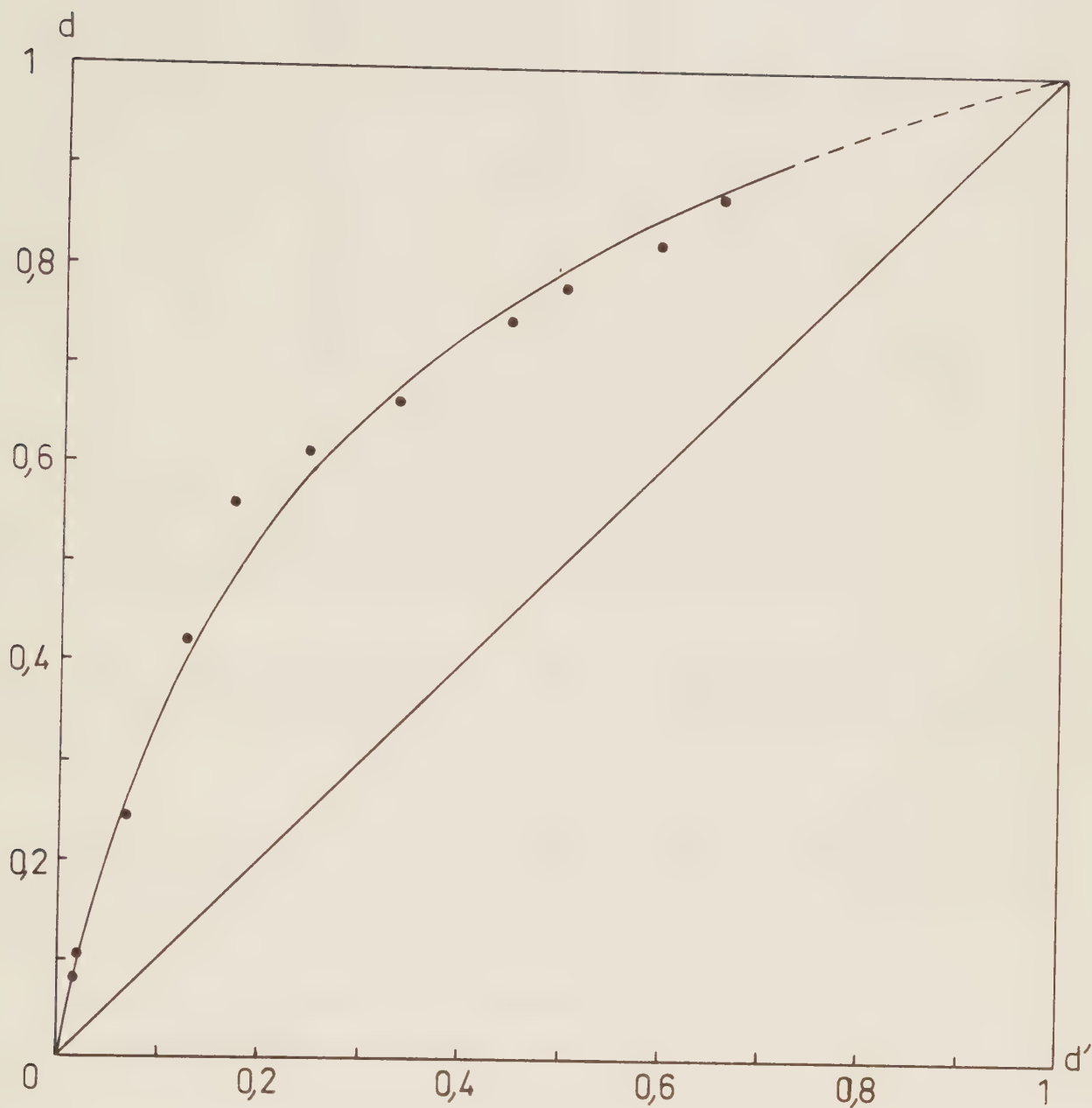


Figure 16 - Courbe de partage protium-deutérium

d	d'	α
0,871	0,660	1,32
0,818	0,597	1,37
0,776	0,497	1,56
0,736	0,450	1,64
0,663	0,330	2,01
0,606	0,253	2,39
0,556	0,175	3,18
0,420	0,126	3,32
0,240	0,067	3,56
0,095	0,023	4,07
0,075	0,016	4,63

Le facteur de séparation croît, lorsque la teneur en deutérium diminue. La pente de la tangente à la courbe de partage à l'origine ($d = d' = 0$) indique la valeur maximale théorique de ce facteur : $\alpha_{\text{max.th.}} = 5,33$.

Le calcul thermodynamique de l'annexe IV propose un schéma de sorption sélective. Il fait apparaître une grandeur K, qui ne dépend que de la température T de sorption.

Dans ce modèle, la courbe $\frac{d}{dT}$ vs $\frac{h}{hT}$ doit être une droite de pente K. En traçant la courbe expérimentale, on observe que les points s'alignent approximativement sur une droite de pente $K = 5,8$ (figure 17).

Ce modèle thermodynamique élémentaire, sans être très précis, rend compte toutefois du phénomène de sorption sélective.

Il est intéressant de remarquer la valeur très importante que peut atteindre le facteur α , aux faibles concentrations en deutérium notamment. Aussi, cette étude mériterait-elle d'être poursuivie non plus avec D_2 , mais avec HD.

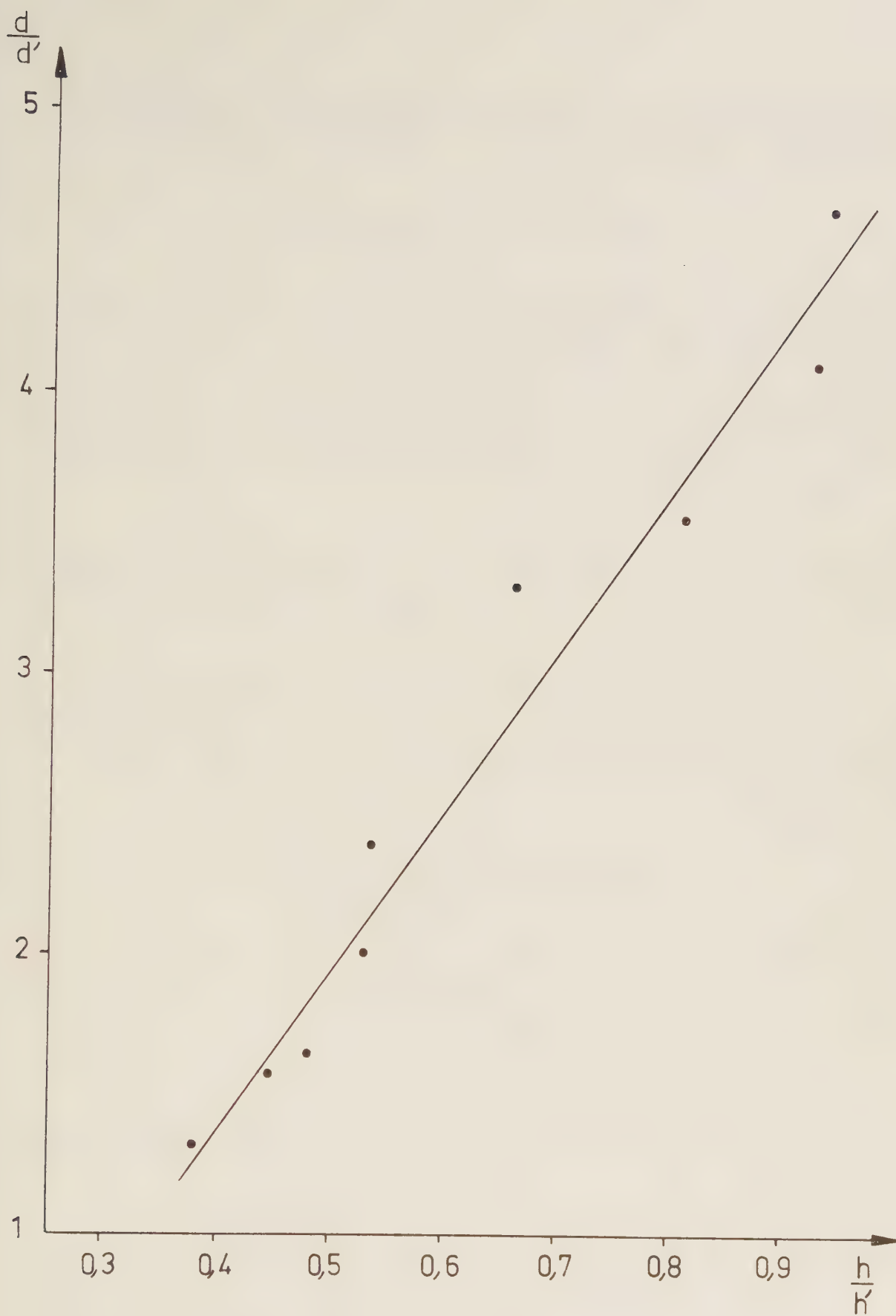


Figure 17

4 - PHENOMENE DE TAMIS MOLECULAIRE AVEC D'AUTRES GAZ ET DANS DES COMPOSES CARBONE-ALCALIN AUTRE QUE LE POTASSIUM

4 - 1 - Composés graphite - alcalin lourd

K. TAMARU a montré que les composés RbC_{24} et CsC_{24} physisorbent l'hydrogène comme KC_{24} . De plus, ces deux composés sont susceptibles de fixer, à basse température, l'azote, l'argon et le méthane (11,12). Ceci peut s'expliquer par le fait que les canaux et les lacunes doivent être sensiblement plus larges dans RbC_{24} et CsC_{24} (l'écartement des plans graphitiques, lors de l'insertion, croît en effet lorsqu'on passe du potassium au rubidium et au césium).

Reprenant en partie ces expériences, nous avons montré que le composé CsC_{24} physisorbe non seulement l'azote, mais aussi le monoxyde de carbone ; par contre, il ne fixe pas l'oxygène.

La quantité d'azote fixé dans CsC_{24} dépend essentiellement de la rapidité de la mise en froid de l'échantillon. En effet, plus le refroidissement est lent, plus la quantité d'azote physisorbé est importante (cf. tableau suivant).

Composé de second stade CsC_{24}	
Refroidissement très brutal	$\frac{\text{N}_2}{\text{Cs}} = 0,41$
Refroidissement très lent	$\frac{\text{N}_2}{\text{Cs}} = 1,26$

Ces résultats correspondent aux deux cas extrêmes observés, mais tous les intermédiaires peuvent être obtenus.

A 77 K, l'hydrogène est encore très loin de son point d'ébullition, et ses molécules sont encore très mobiles pour se déplacer dans les canaux du tamis. Par contre, ceci n'est plus vrai pour l'azote : il semblerait que les molécules soient gelées, et que la vitesse de sorption devienne infiniment faible. On comprend dès lors qu'un refroidissement très lent laisse le temps aux molécules de migrer dans les canaux, avant qu'apparaisse le blocage provoqué par le froid.

Les essais relatifs à la physisorption du monoxyde de carbone par CsC_{24} mettent en évidence un phénomène particulier, en raison de la réactivité de ce gaz vis-à-vis des alcalins. En effet, CO ne réagit pas sur CsC_{24} à la température ambiante, mais à chaud, N. DAUMAS a montré que les phases MC_{24} étaient détruites par ce gaz, avec apparition de composés plus pauvres en métal (2).

Le composé CsC_{24} physisorbe en faible quantité ($\frac{\text{CO}}{\text{Cs}} = 0,10$) l'oxyde de carbone à 77K. Mais, lors du retour à la température ambiante, il n'apparaît pas de désorption. Il semble que, grâce au contact intime des molécules de CO et des atomes de césium au sein des plans graphitiques, la réaction chimique ait lieu in situ lors du réchauffement, et à une température plus basse que celle observée par N. DAUMAS.

4 - 2 - Composés carbone - alcalin léger

Les composés graphite - lithium des premier, deuxième et troisième stades ne physisorbent pas l'hydrogène.

Le lithium, beaucoup plus petit que les autres alcalins, provoque, au cours de son insertion, un accroissement de l'écartement des plans graphitiques de seulement 0,35 Å (au lieu de 2,0 Å pour le potassium). Les volumes lacunaires, s'ils existent, sont de ce fait beaucoup plus étroits.

Mais d'autre part, ces composés présentent des couches métalliques plus denses (hexale pour le premier stade, ennéale pour les stades supérieurs) que celles des composés d'insertion des métaux alcalins lourds. Ces deux remarques peuvent expliquer le comportement des composés du lithium.

Le sodium s'insère très difficilement dans le graphite, mais plus facilement dans les cokes. C'est pourquoi, des essais de physisorption ont été réalisés avec des composés préparés à partir d'un coke de saccharose recuit à 2000°C ($\frac{\text{C}}{\text{Na}} \sim 25$) et d'un coke de pétrole recuit à 1250°C ($\frac{\text{C}}{\text{Na}} \sim 50$). Les résultats, restés négatifs, indiquent, au moins pour le composé de carbone tendre :

- soit, que les couches insérées sont compactes, ce qui est généralement admis
- soit que l'accroissement de distance interplanaire est trop faible (1,2 Å pour le sodium et 2,0 Å pour le potassium), pour qu'apparaissent des lacunes de taille suffisante.

5 - CONCLUSION

Une étude détaillée de la physisorption de l'hydrogène par le composé graphite - potassium de second stade a été réalisée : tracé d'un réseau d'isothermes, calcul des grandeurs thermodynamiques, mesures dilatométrique et cinétique, étude de la résistivité. Elle a permis de confirmer et de préciser les résultats de TAMARU, et nous conduit à admettre que le composé KC_{24} constitue un tamis moléculaire original.

Outre son intérêt propre, lié à l'importance de la capacité de stockage et à la rareté des tamis susceptibles de physisorber l'hydrogène, ce phénomène apparaît comme une méthode de choix pour l'étude des structures des produits d'insertion du potassium dans des carbones autres que le graphite. Il montre que le caractère turbostatique du carbone n'exclut pas la formation de couches dodécales, et il permet une étude approfondie du passage du premier au second stade des produits d'insertion dans les carbones tendres : il met en évidence la non simultanété du changement de stade et du changement de structure des couches insérées.

D'autre part, la sorption sélective des deux isotopes protium deutérium dans le composé KC_{24} du graphite, conduit à un important enrichissement de la phase sorbée en isotope lourd.

Enfin, les composés RbC_{24} et CsC_{24} se comportent comme leur homologue KC_{24} , mais ils semblent moins sélectifs puisqu'ils peuvent physisorber d'autres gaz que l'hydrogène.

DEUXIEME PARTIE

CHIMISORPTION DE L'HYDROGENE DANS LES COMPOSES CARBONE - METAL ALCALIN

1 - RAPPEL

L'étude de la chimisorption de l'hydrogène dans les composés graphite - alcalins a été effectuée au Laboratoire par D. SAEHR et M. COLIN (13, 14). Elle a ensuite été poursuivie par C. GEHIN avec les composés carbone - alcalins (15).

1 - 1 - Composés graphite - alcalins

Le composé de premier stade KC_8 fixe l'hydrogène dès la température ambiante. Cependant, un chauffage initial au voisinage de $120^\circ C$ accélère grandement la réaction.

Le composé mordoré KC_8 peut fixer jusqu'à 0,67 atome d'hydrogène par atome de potassium en devenant bleu. Ce phénomène de sorption est réversible avec une assez faible hystérèse.

De la même façon, KC_{24} (second stade), sorbe l'hydrogène dès la température ambiante. Mais ici, la réaction est encore plus lente, malgré un chauffage initial vers $60^\circ C$. Le composé bleu de départ devient noir lors de sa saturation en hydrogène (0,50 atome de gaz par atome de potassium), qui d'ailleurs ne peut être atteinte que sous pression.

Le composé RbC_8 ne fixe pratiquement pas d'hydrogène sous une atmosphère, mais sous une pression de 140 atm, il est possible d'obtenir le composé bleu $Rb H_{2/3} C_8$, homologue de $KH_{2/3} C_8$.

Par contre, les composés RbC_{24} , CsC_8 et CsC_{24} sont incapables, même sous une pression de 200 atm, de chimisorber l'hydrogène.

Comme l'indique l'étude des équilibres, la pression de dissociation des ternaires graphite - métal alcalin - hydrogène croît avec la force de la liaison métal - carbone. Il est vraisemblable que l'hydrogène sorbé est lié au métal alcalin, lui-même engagé dans une liaison avec le carbone. Plus cette dernière est importante, plus faible est la liaison métal - hydrogène et par conséquent plus élevée la pression de dissociation.

Or, la force de la liaison carbone - métal croît :

- avec le rapport $\frac{C}{M}$: d'où une pression plus élevée pour KH_yC_{24} que pour KH_xC_8
- avec le numéro atomique : d'où la difficulté de fixer l'hydrogène sur RbC_8 , et les résultats négatifs obtenus avec RbC_{24} , CsC_8 et CsC_{24} .

Ces résultats laissent supposer que le métal inséré n'est pas totalement ionisé. Aussi est-il probable que le degré d'ionisation croît du potassium au césium.

De la même façon, il est possible de réaliser des ternaires avec le deutérium, mais les pressions de dissociation sont toujours plus élevées qu'avec l'hydrogène.

Une étude radiocristallographique des composés hydrogénés par chimisorption indique que les produits KH_xC_8 sont biphasés pour x compris entre 0,15 et 0,60 : le système est donc monovariant dans ce domaine. Par contre, ~~selon les~~ ~~mêmes auteurs~~, les produits KH_yC_{24} sont monophasés dans un large domaine ($0,17 < y \leq 0,5$) : le système correspondant serait alors bivariant *.

1 - 2 - Composés carbone - alcalins

L'étude de la chimisorption de l'hydrogène dans ces composés a été réalisée au laboratoire par C. GEHIN (15).

Quelle que soit la variété de carbone utilisée, l'action de l'hydrogène sur les composés KC_8 conduit à des ternaires.

La quantité maximale d'hydrogène fixé diminue avec la température HTT, aussi bien pour les carbones tendres que pour les carbones durs. A HTT égale, la quantité d'hydrogène fixé est toutefois supérieure dans le cas des carbones non graphitisables.

La réaction est encore réversible. Et la pression de dissociation augmente lorsque la température de recuit du carbone décroît.

* Résultats infirmés dans la suite de notre étude

Ces résultats indiquent que la liaison carbone - métal alcalin est plus forte dans les composés potassium - carbones imparfaitement organisés que celle qui existe dans les composés du graphite. Le métal a ici un degré d'ionisation certainement plus élevé.

La vitesse de sorption est de plus beaucoup plus élevée pour ces composés que pour ceux du graphite.

En conclusion, la chimisorption de l'hydrogène dans les composés carbone - alcalin lourd est d'autant plus facile que la liaison carbone - métal est plus faible. Cette réaction est généralement lente ; elle est réversible, mais avec une hystérèse qui peut être notable.

2 - CAS DU COMPOSE KC_8 - DE PREMIER STADE

2 - 1 - Etude radiocristallographique du composé saturé $KC_8H_{2/3}$

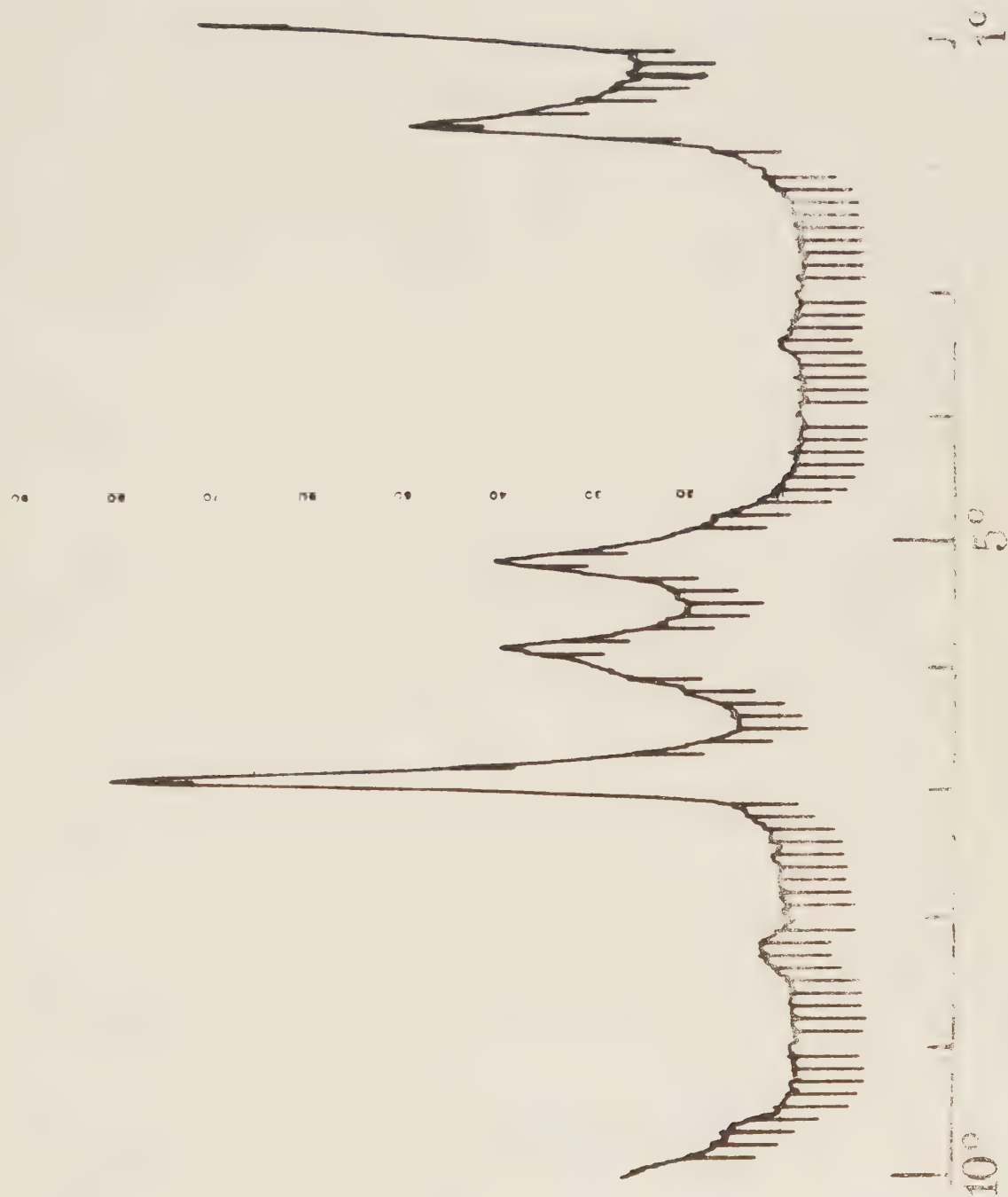
Elle a été réalisée à l'aide de diagrammes de poudre. Celle-ci est placée dans une cellule étanche à double fenêtre de beryllium, pour réaliser un montage en transmission. L'intensité des raies est mesurée à l'aide d'un compteur proportionnel.

L'examen des raies 001 de KC_8 indique que sa période d'identité selon l'axe $\vec{c}$ vaut 5,32 Å. Le composé est de premier stade et l'insertion du potassium crée une augmentation de la distance interplanarie de 1,97 Å.

L'étude aux rayons X du composé $KC_8H_{2/3}$ a permis d'identifier les réflexions 00l de ce ternaire. Un examen analogue réalisé sur des échantillons préparés à partir de fibres de carbone à texture fortement orientée a permis de les isoler, puis de déterminer sans ambiguïté la période d'identité selon l'axe $\vec{c}$ du composé (tableau suivant).

d	I	Indexat.
11,80	F	001
5,91	tf	002
3,98	F	003
2,97	F	004
1,49	f	008

Figure 18 - Diagramme X de $\text{KC}_8\text{H}_{2/3}$



La période d'identité du composé passe donc au cours de l'hydrogénation de 5,32 Å à 11,88 Å. Une telle variation, accompagnée d'une dilatation selon l'axe $\vec{c}$ (mesurée par pycnométrie gazeuse) de seulement 7 à 8%, ne peut s'expliquer que par un changement de stade.

On est ainsi amené à considérer $KC_8H_{2/3}$ comme un composé de second stade, dans lequel la moitié des intervalles entre feuillets sont vides, et dont les autres contiennent une double couche d'atomes de potassium, les feuillets adjacents étant distants de 8,53 Å (11,88 - 3,35). On peut imaginer ce changement de stade de la façon suivante : sous l'action de l'hydrogène, le potassium se rassemble sur la moitié de la surface du feuillet, conduisant à une double couche métallique stabilisée par la présence d'hydrogène plus ou moins fortement ionisé (figure 22).

L'examen des intensités relatives des réflexions 00l permet encore de déterminer la distance séparant les deux plans de potassium de la double couche insérée.

Sur la figure 19, sont représentées les intensités des cinq premières raies 00l en fonction de la distance d séparant ces deux plans de potassium (calculs en annexe V). En comparant ces intensités calculées aux intensités expérimentales, il est possible de déterminer la meilleure valeur de d. On obtient ainsi : $d = 2,45 \text{ Å}$.

C'est cette valeur que nous avons retenue pour les calculs suivants.

2 - 2 - Examen neutrocristallographique du composé $KC_8H_{2/3}$

La diffraction neutronique a permis de se faire une idée de la position des atomes d'hydrogène dans le ternaire.

Les essais ont été réalisés sur un composé hydrogéné d'une part, et sur un composé deutérié d'autre part, les poudres étant placées dans un cylindre de vanadium.

Les diagrammes ainsi réalisés font apparaître presque exclusivement les raies 00l, dont il est possible de déterminer les intensités expérimentales (figures 20 et 21).

Figure 19 - Intensités relatives des cinq premières raies 00l en fonction de $d/2$

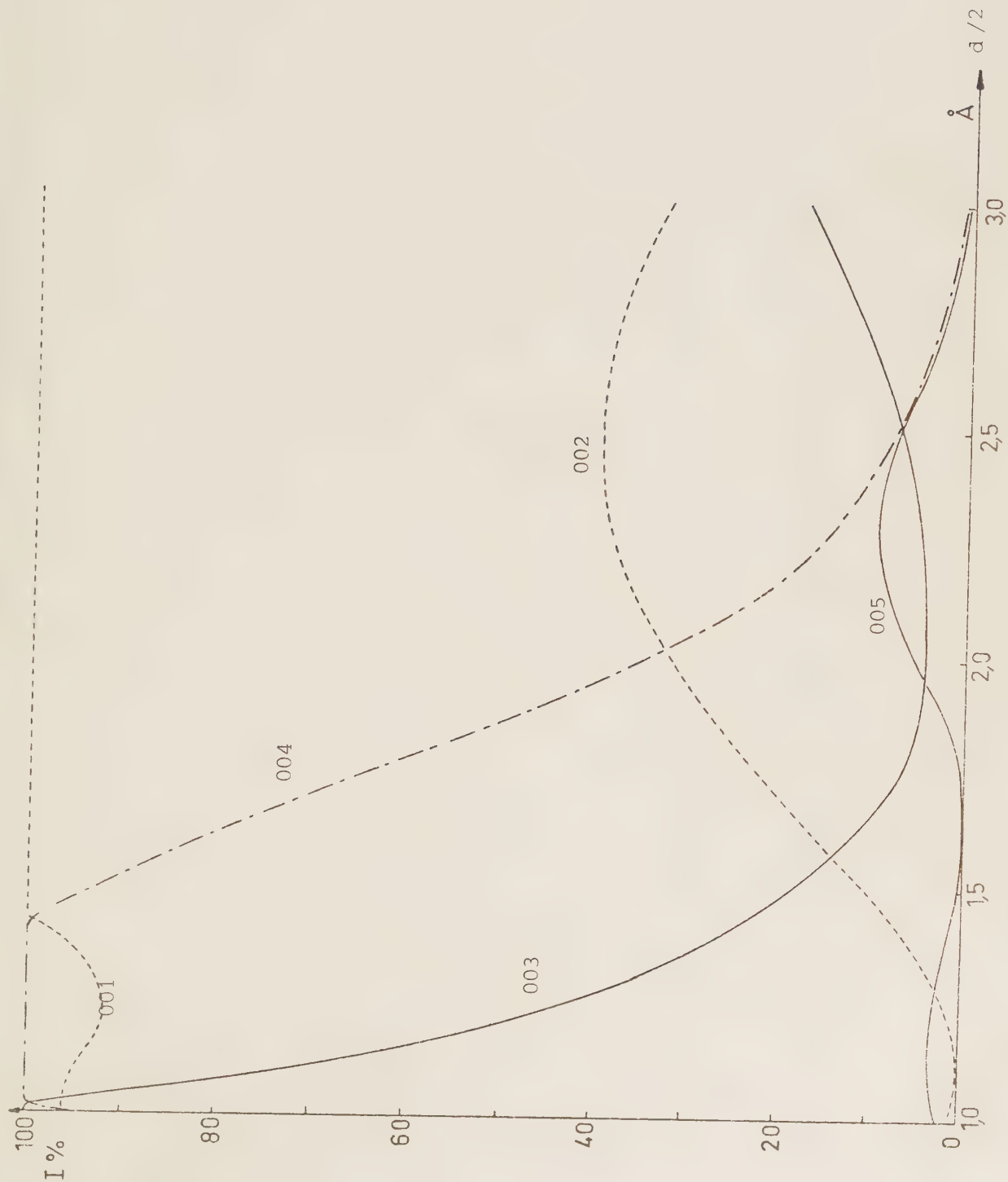
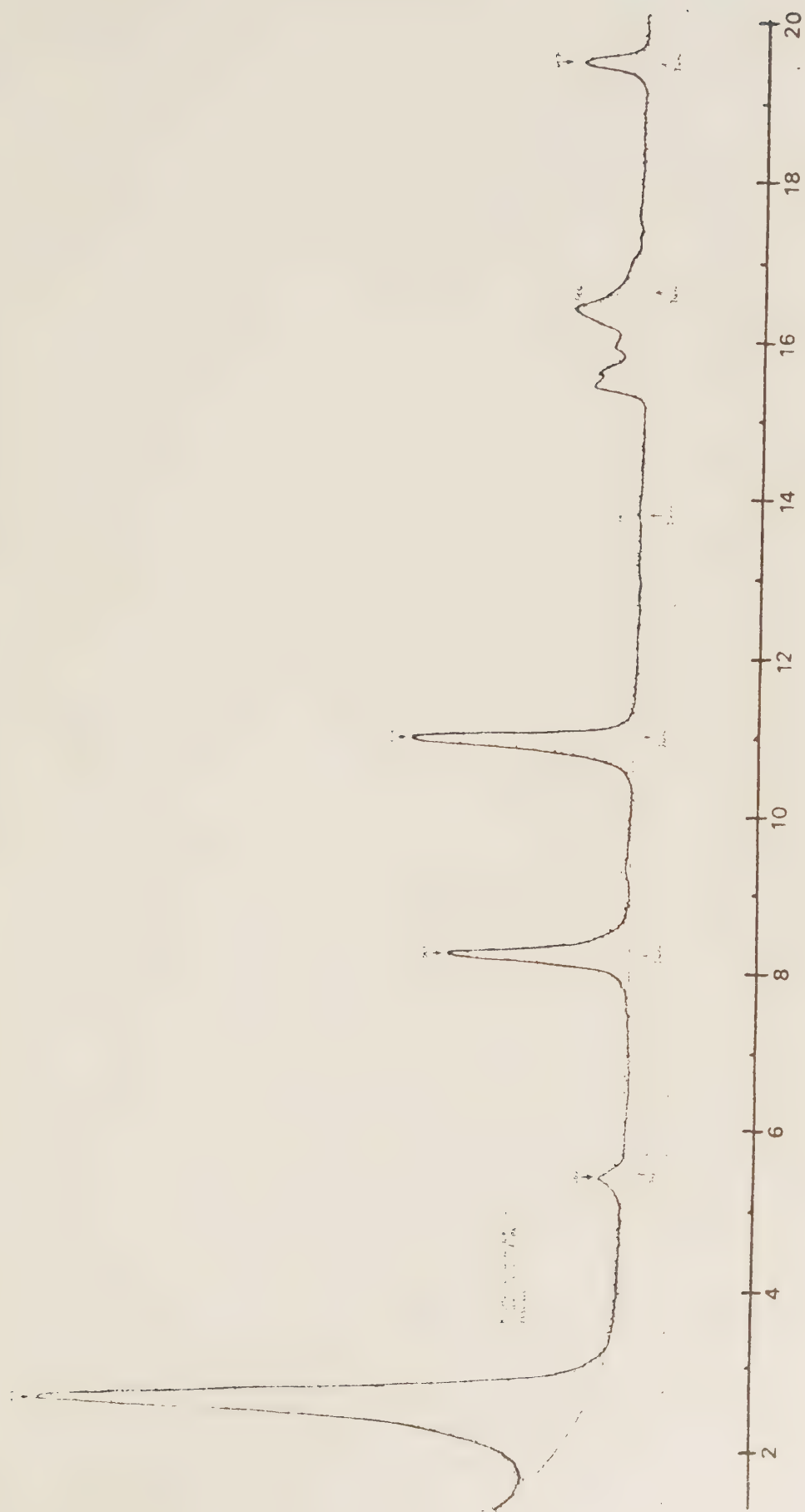


Figure 20 - $\text{KC H}_{8/3}$ (diffraction neutronique)



Le calcul théorique des intensités des réflexions 00l a été réalisé en imaginant la totalité des atomes d'hydrogène (ou de deutérium) dans un plan médian à égale distance des deux plans de potassium ; puis en divisant ce plan en deux nouveaux plans, qui se déplacent symétriquement par rapport au plan médian.

La confrontation des résultats expérimentaux et des calculs indique que le meilleur accord est obtenu dans le cas le plus simple d'un seul plan d'hydrogène enfermé entre les deux plans de potassium (cf. tableau suivant).

Réflexions	$\text{KC}_8\text{H}_{2/3}$		$\text{KC}_8\text{D}_{2/3}$	
	Exp.	Calc.	Exp.	Calc.
001	100	100	100	100
002	2,9	3	0	0,8
003	19	18	45	40
004	20	16	33	20
005	0	0,2	1,4	1,3
006	-	1,5	-	3,8
007	5,3	6	6,9	7

En conclusion, nous admettons donc que le composé $\text{KC}_8\text{H}_{2/3}$ est un composé lamellaire de second stade, de période d'identité égale à 11,88 Å. Les intervalles graphitiques occupés contiennent deux couches de potassium distantes de 2,45 Å et enserrant une couche d'hydrogène, située sur le plan médian.

Les études précédentes ne permettent évidemment pas de déterminer la structure des plans de potassium et d'hydrogène. Il serait nécessaire pour cela d'étudier les réflexions hk0 et hkl du composé, préparé à partir de pyro-

graphite ou d'un monocristal. Mais l'hydrogénation de tels composés est très lente ; la vitesse de la réaction devient quasiment nulle bien avant la saturation.

2 - 3 - Confirmation du second stade - Composés de biinsertion (16)

L'existence d'intervalles vides dans la structure de $\text{KC}_8\text{H}_{2/3}$ donnait l'espoir d'y insérer de nouvelles quantités de métal. Et, en effet, le composé réagit avec les métaux alcalins lourds selon l'équation :



avec $\text{M} = \text{K}, \text{Rb} \text{ et } \text{Cs}$

Une quantité calculée de métal alcalin lourd et le composé ternaire sont scellés sous vide dans une ampoule. L'ensemble est chauffé à une température voisine de la température de fusion du métal, et est agité de temps à autre pour homogénéiser le produit.

La température est suffisamment faible pour que la pression de dissociation de $\text{KC}_8\text{H}_{2/3}$ soit négligeable et qu'il soit possible de réaliser l'expérience.

La couleur cuivre des produits de réaction diffère nettement de la couleur mordorée des phases MC_8 et de la couleur bleue de $\text{KC}_8\text{H}_{2/3}$.

L'examen radiocristallographique permet de déterminer leurs périodes d'identité à partir des séries des raies 00l. Pour chacun d'eux, la réflexion 00l la plus intense est la raie 005.

Comme le montre le tableau suivant, la période d'identité l_{C} ainsi mesurée est sensiblement égale à la somme de la période d'identité l_{Co}^{M} de $\text{KC}_8\text{H}_{2/3}$ et d'un incrément l_{M} , qui est l'accroissement de distance interplanaire produit par l'insertion du métal M dans le graphite.

M	l_M	$l_{C_M \text{ calc}}$	$l_{C_M \text{ mes}}$
K	1,97 Å	13,85 Å	13,80 Å
Rb	2,27 Å	14,15 Å	14,15 Å
Cs	2,58 Å	14,46 Å	14,45 Å

L'ensemble de ces résultats confirme l'appartenance au deuxième stade $KC_8H_{2/3}$ et suggère que les "composés de biinsertion" $K_2C_8H_{4/3}$, MC_8 comportent des couches insérées de nature et d'épaisseur différentes (figure 22)

- une double couche octale de potassium hydrogénée
- une couche octale du métal M, comparable à celles existant dans les phases MC_8 (en préparant le composé avec des quantités croissantes de métal, on a montré que cette couche est octale et non pas dodécaédrique ; ce que confirme l'absence de physisorption d'hydrogène).

Cependant, la liaison entre cette couche biinsérée et les feuillets graphitiques qui l'encadrent est faible : traités par l'hydrogène à l'ambiante, les composés de biinsertion se transforment en un mélange de $KC_8H_{2/3}$ et d'hydrogène alcalin MH. Le phénomène se produit même lorsque le métal biinséré est le potassium, alors que CsC_8 ne réagit pas avec l'hydrogène. La faiblesse de cette liaison métal - carbone explique que l'insertion du lithium et du sodium dans $C_8H_{2/3}$ n'ait pu être réalisée.

2 - 4 - Physisorption de l'hydrogène dans le composé ternaire KC_8H_x

Le binaire KC_8 est incapable de physisorber l'hydrogène, mais au cours de son hydrogénation chimique, il apparaît une espèce susceptible de le faire ; puis à nouveau, le composé saturé en hydrogène par chimisorption (ternaire $C_8H_{2/3}$), ne physisorbe plus à basse température.

On sait que le composé KC_8 chimisorbe l'hydrogène de façon très lente, même à 100°C. Ceci permet bien sûr de réaliser des essais de physisorption sur

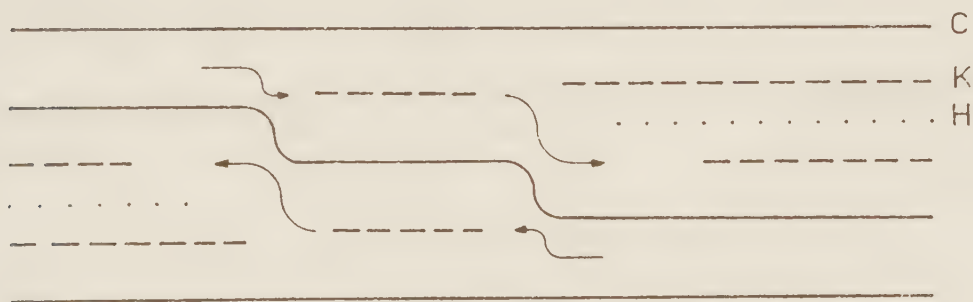
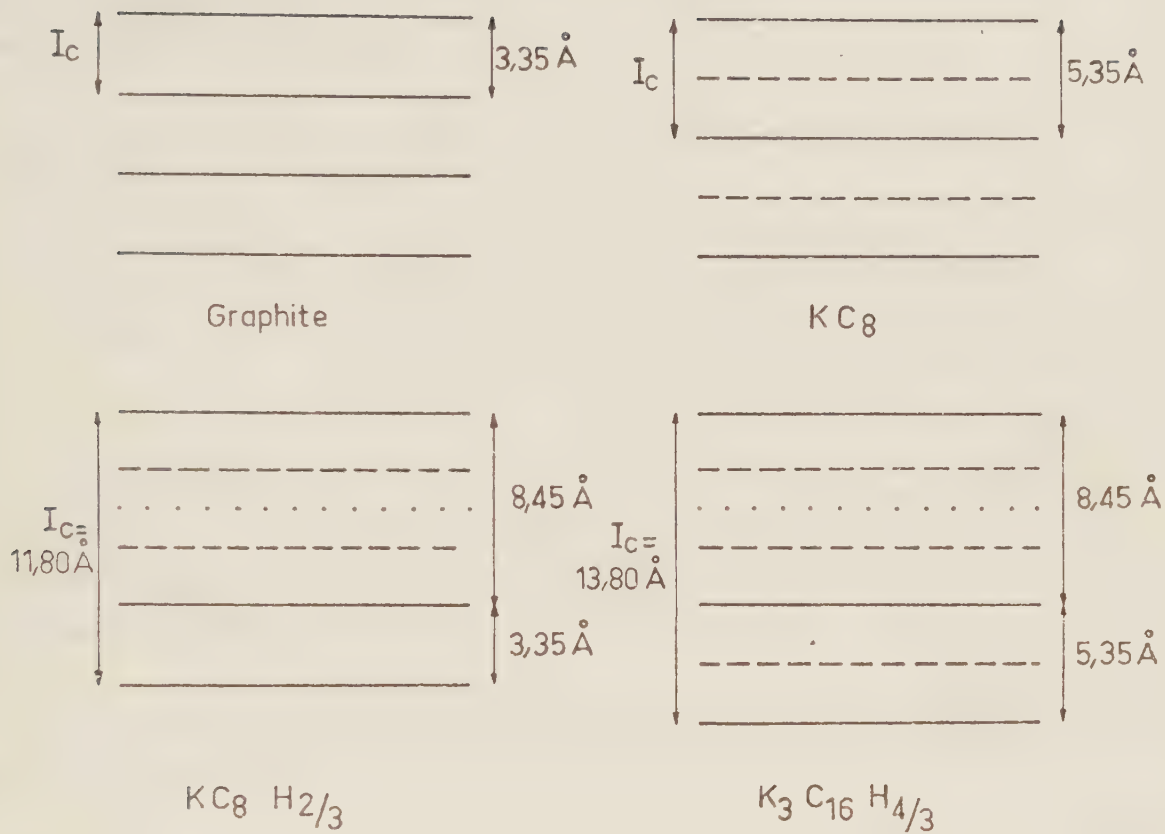


Schéma de passage de la phase KC_8 à la phase $KC_8 H_{2/3}$

Figure 22 - Composés de biinsertion

composé en cours de chimisorption.

La courbe expérimentale tracée sur la figure 23 représente le rapport d'hydrogène physisorbé en fonction du rapport $\frac{H}{K}$ d'hydrogène chimisorbé. Elle présente trois zones bien distinctes :

- $x < 0,10$: La physisorption, très faible, croît légèrement avec x
- $0,10 < x < 0,60$: La quantité d'hydrogène physisorbé croît linéairement en fonction de la quantité chimisorbée.
- $x > 0,62$: La quantité physisorbée décroît linéairement, pour s'annuler à la saturation de chimisorption.

La courbe présente un maximum au voisinage de $x = 0,61$. Il semble donc, qu'en cours de chimisorption, il apparaisse une espèce intermédiaire (entre KC_8 et $KC_8H_{2/3}$), susceptible de physisorber l'hydrogène, espèce présentant vraisemblablement une structure lacunaire.

Ces résultats doivent être rapprochés des observations relatives à la cinétique et à l'étude radiocristallographique de la réaction de chimisorption.

En effet, on sait que la chimisorption de l'hydrogène est une réaction lente ; mais la vitesse de fixation de l'hydrogène subit un ralentissement brutal lorsque x atteint et dépasse la valeur de 0,62.

L'étude radiocristallographique du composé en cours d'hydrogénation (4, 14) indique que :

- pour $x < 0,15$: la phase KC_8 apparaît seule
- pour $0,15 < x < 0,60$: il apparaît un mélange des phases KC_8 et $KC_8H_{2/3}$
- pour $x > 0,60$: la phase $KC_8H_{2/3}$ reste seule.

Les deux valeurs de x (voisines de 0,10 et de 0,60) semblent bien représenter des valeurs de transition pour le composé en cours d'hydrogénation.

A la lumière des résultats nouveaux, concernant la physisorption de l'hydrogène, il est possible de tenter une interprétation du phénomène d'hydro-

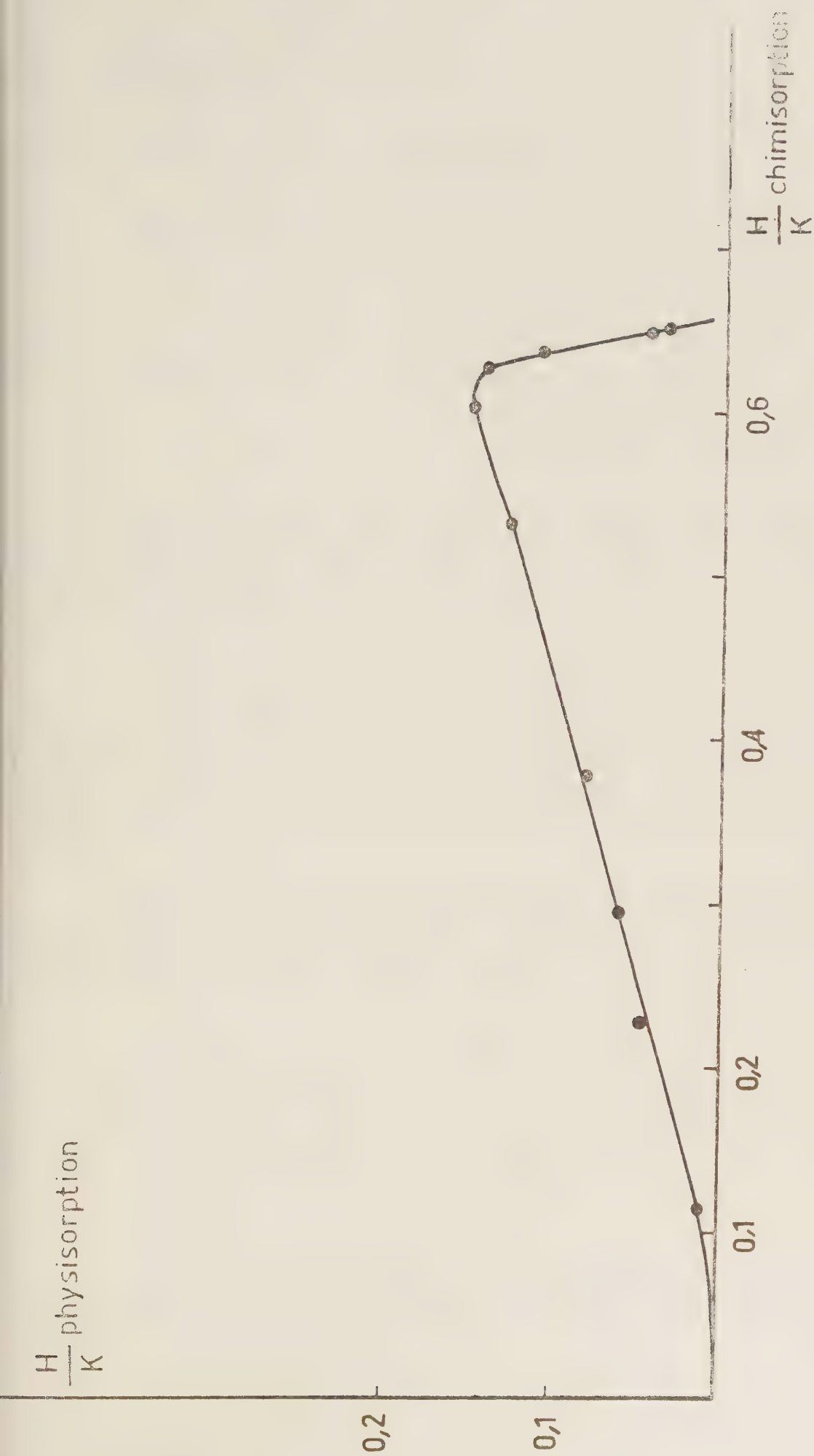


Figure 23 - Relation entre physi- et chimi-sorption pour κC_e

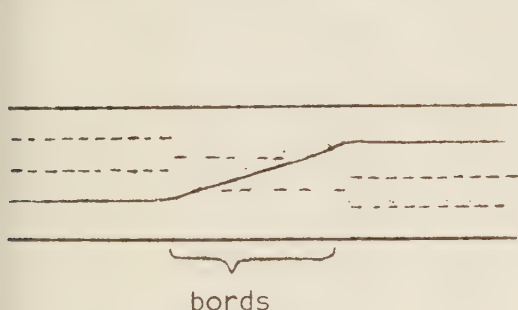
génération chimique.

- * pour $x < 0,10$: L'hydrogène se chimisorbe dans le réseau du composé KC_8 de premier stade
- * pour $0,10 < x < 0,60$: Le composé passe progressivement du premier au deuxième stade. La phase 2ème stade non saturée en hydrogène chimisorbé est capable de le physisorber (cf. ci-dessous)
- * pour $x > 0,62$: La phase 2ème stade existe seule, et se sature en hydrogène (étape lente). Cette phase saturée ne physisorbe plus l'hydrogène.

L'existence d'une espèce intermédiaire susceptible de fixer l'hydrogène à basse température, explique la linéarité de la croissance et de la décroissance de la courbe (équilibres entre deux phases). Mais, peut-on expliquer cette espèce intermédiaire ?

Si l'on imagine, comme le suggère la figure 22, le passage de la phase KC_8 à la phase $KC_8H_{2/3}$ à l'aide du modèle des "feuillets plissés" (17), il est bien évident que les couches de potassium qui migrent, vont pouvoir présenter, sur leurs bords, des zones mal organisées, pouvant comporter des lacunes, quand la saturation n'est pas atteinte (zones à structure dodécale).

Connaissant la quantité maximale d'hydrogène physisorbable, il est possible, admettant cette hypothèse, de déterminer le taux de potassium qui présente une structure lacunaire dodécale.



$$\left[\frac{H_2}{K} \right]_{\max} = 0,08$$

La taux de potassium dodécal est donc :

$$\tau = \frac{0,08}{1,9} = 4\%$$

On peut ainsi imaginer que 4% environ du potassium se place en structure dodécale sur les bords des doubles couches métalliques. Lorsque la chimi-

sorption approche de la saturation, cette zone perturbée tendrait à disparaître (étape très lente) effaçant le phénomène de physisorption.

2 - 5 - Mesures électromagnétiques

Elles ont été réalisées au laboratoire à l'aide d'une balance de Faraday de grande sensibilité, mise au point par G. FURDIN (18).

Le tableau suivant indique la valeur à 77 K de la susceptibilité magnétique des divers composés, ramenée à une mole de graphite.

Composé	$\chi \times 10^6$ u.e.m.C.G.S.
Graphite	- 86,4
KC_8	+ 10,6
$KC_8H_{0,1}$	+ 9,7
$KC_8H_{2/3}$	+ 6,2

M	MC_8	$K_2C_8H_{4/3}, MC_8$
K	+ 10,6	+ 12,2
Rb	+ 7,4	+ 7,1
Cs	+ 3,7	+ 4,0

$\chi \times 10^6$ u.e.m.C.G.S.

Le graphite, qui est diamagnétique, conduit à des composés d'insertion paramagnétiques.

On s'accorde généralement pour attribuer le paramagnétisme des phases MC_8 aux électrons de valence des atomes métalliques cédés à la bande de conduction du graphite. La diminution de la susceptibilité par hydrogénation correspondrait à la cession d'une partie de ces électrons aux atomes d'hydrogène.

Les résultats concernant les composés de biinsertion sont plus difficilement explicables. On constate cependant que les composés ($K_2C_8H_{4/3}$, MC_8) présente un paramagnétisme pratiquement égal à celui des phases MC_8 ; il semblerait que ce soient les couches métalliques simples qui imposent leur paramagnétisme aux composés de biinsertion.

2 - 6 - Chimie- et physi-sorption dans KC_8 préparé à partir de coke de pétrole 1250°C

Nous avons vu que le taux de chimisorption est ici beaucoup plus faible (0,52 au lieu de 0,67), et que la vitesse de sorption du gaz est bien plus élevée.

A la température de l'azote liquide, l'hydrogène se fixe sur le composé de départ KC_8 . Toutefois, cette sorption est lente et surtout se poursuit très longtemps : un essai, qui a duré une dizaine d'heures, n'a pas permis d'atteindre la fin de la sorption.

Des essais réalisés sur le composé partiellement hydrogéné mettent en évidence, lors du refroidissement à 77 K, une sorption très rapide (physisorption), suivie d'une fixation extrêmement lente, dont il a été, ici encore, impossible d'observer la fin.

Toutefois, on constate qualitativement que la quantité d'hydrogène physisorbé est nettement plus importante que celle fixée à basse température par le composé préparé à partir de graphite.

Lorsque l'hydrogénation du composé tend vers sa limite, il se produit encore une diminution de sa capacité de physisorption.

Ces premiers résultats indiquent qu'au phénomène de physisorption, se superpose à basse température, un autre type de sorption. On peut imaginer que la chimisorption, très rapide à l'ambiante, se poursuit à basse température.

3 - CAS DU COMPOSE DE SECOND STADE KC₂₄

L'hydrogénation chimique du composé KC₂₄ conduit à un produit de formule globale KC₂₄H_y. Le composé passe du bleu sombre au bleu-gris. Il était généralement admis qu'il s'agissait d'un composé de 3ème stade, de période d'identité égale à 12,12 Å.

3 - 1 - Examen radiocristallographique

Au cours de l'hydrogénation de KC₈, il y a changement de structure (passage du 1er au 2ème stade), avec coexistence de ces deux phases cristallographiques dans un large domaine de concentration ($0,15 < x < 0,60$).

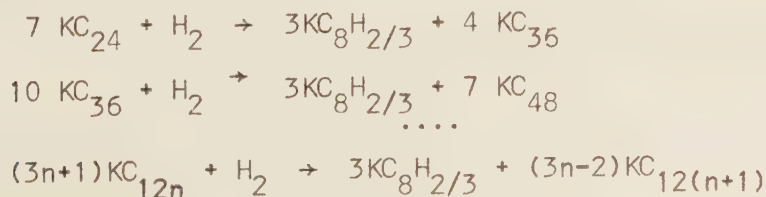
Avec le composé KC₂₄, le diagramme de poudre obtenu est beaucoup moins facile à interpréter : en effet, lorsque la quantité d'hydrogène chimisorbé croît, on observe seulement un déplacement lent des raies du diffractogramme.

Ce déplacement des raies s'accompagne encore d'une asymétrie croissante des réflexions. Les plus intenses, indexées couramment en 001 dans de tels systèmes, ne permettent pas de déterminer une période d'identité : les distances réticulaires correspondantes ne peuvent être des sous-multiples d'une même valeur.

D'autre part, aux faibles angles, il apparaît un certain nombre de réflexions, qui pourraient être indexées comme les 001 des divers composés présents dans le produit d'hydrogénation.

3 - 2 - Essai d'interprétation : modèle des stades pauvres successifs

Les diverses observations faites sur les diffractogrammes du produit hydrogéné, nous ont conduit naturellement à penser que la chimisorption de l'hydrogène dans KC₂₄ donnait naissance au composé KC₈H_{2/3}, selon une cascade de réactions d'hydrogénation :



Ces réactions se succèdent de telle sorte que le produit hydrogéné est constitué de trois phases cristallographiques :

$$\text{KC}_8\text{H}_{2/3}, \text{KC}_{12n} \text{ et } \text{KC}_{12(n+1)} \text{ lorsque } \frac{2n-4}{3n-2} < \frac{\text{H}}{\text{K}} < \frac{2n-2}{3n+1}$$

avec $n \geq 2$

Sur la figure 24, les divers domaines d'existence théorique des composés pauvres sont représentés en fonction du rapport $\frac{\text{H}}{\text{K}}$ de chimisorption dans KC_{24} .

A l'aide d'un tel modèle d'hydrogénation, quels vont être les diffractogrammes observés, au cours de l'examen radiocristallographique d'un produit KC_{24}H_y ?

Sur un tel diagramme, vont apparaître essentiellement les réflexions 001 les plus intenses des trois composés en présence :

$$\begin{array}{ll} \text{KC}_8\text{H}_{2/3} & : \quad 003 \text{ et } 004 \\ \text{KC}_{12n} & : \quad 00(n+1) \text{ et } 00(n+2) \\ \text{KC}_{12n+12} & : \quad 00(n+2) \text{ et } 00(n+3) \end{array}$$

Nous avons représenté sur une même figure les raies 003 et 004 de $\text{KC}_8\text{H}_{2/3}$, ainsi que les réflexions 001 les plus intenses des phases pauvres présentes en fonction du rapport $\frac{\text{H}}{\text{K}}$ d'hydrogénation chimique. Plus ce rapport est élevé, plus il y a de composé $\text{KC}_8\text{H}_{2/3}$, et plus apparentes seront les réflexions 003 et 004 correspondantes. C'est pourquoi, le pourcentage en masse de $\text{KC}_8\text{H}_{2/3}$ dans le produit KC_{24}H_y , est représenté aussi sur la figure 24.

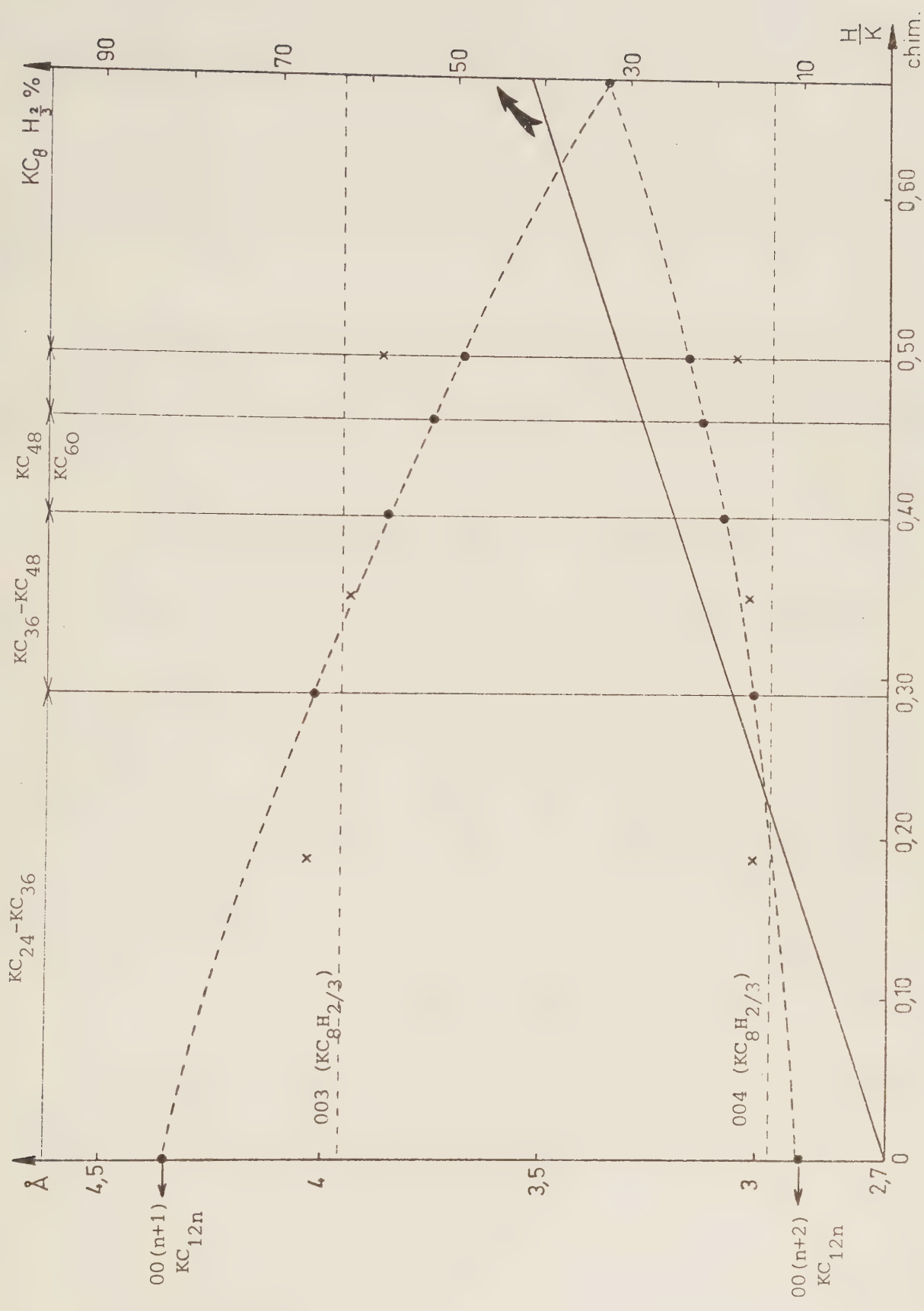
Dans un large domaine de concentration ($0,10 < \frac{\text{H}}{\text{K}} < 0,50$), les raies les plus intenses vont être très proches les unes des autres et donc se superposer en deux réflexions intenses.

Quant aux réflexions 001 des trois composés en présence, elles apparaîtront aux très faibles angles en provoquant un épaulement assez large.

3 - 3 - Confrontation du modèle et des résultats expérimentaux

Nous avons représenté sur la figure 24, les positions des deux raies

Figure 24 - Modèle des stades pauvres successifs



x : les deux réflexions les plus intenses de trois produits KC_{24}Hy

les plus intenses pour trois produits $KC_{24}H_y$ ($y = 0,19 - 0,35$ et $0,50$). On constate que ces deux réflexions se rapprochent l'une de l'autre conformément au modèle envisagé (elles sont de plus intermédiaires entre les trois réflexions dont elles doivent être la somme).

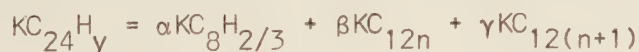
Sur le diffractogramme de la figure 25, le produit $KC_{24}H_{0,32}$ contiendrait donc $KC_{8H_{2/3}}$, KC_{36} et KC_{48} . Aussi avons-nous indiqué la position des trois réflexions 001, et celle des deux raies les plus intenses de chacun des trois composés.

Ce resserrement des deux réflexions les plus intenses lorsque le taux d'hydrogénation croît, et l'apparition d'une bande aux faibles angles, semblent bien confirmer le modèle des stades pauvres successifs et la non existence d'un composé $KC_{24}H_y$.

3 - 4 - Physisorption de l'hydrogène dans le produit $KC_{24}H_y$

Une autre vérification du modèle d'hydrogénation chimique de KC_{24} est bien sûr l'essai de physisorption d'hydrogène dans le produit $KC_{24}H_y$.

En effet, $KC_{8H_{2/3}}$ ne fixe pratiquement pas d'hydrogène par physisorption et les composés graphite - potassium de stade supérieur à 1 fixent d'autant moins d'hydrogène qu'ils sont plus pauvres en métal. Il est possible de déterminer, à partir du modèle envisagé, la quantité théorique $\frac{H_2}{K}$ d'hydrogène physisorbé en fonction du taux $y = \frac{H}{K}$, d'hydrogénation chimique. La réaction globale de chimisorption peut s'écrire :

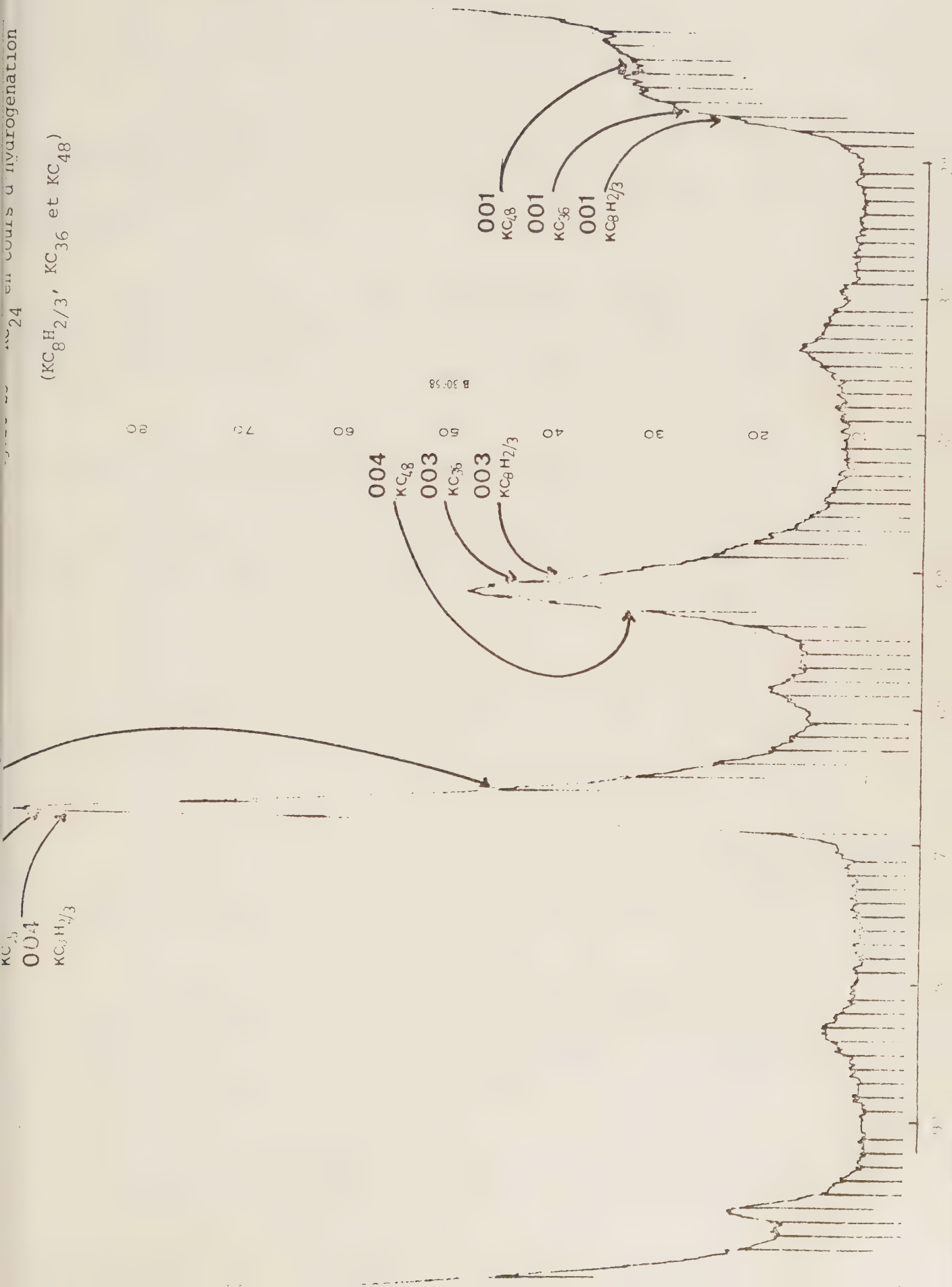


$$\frac{2n-4}{3n-2} < y < \frac{2n-2}{3n+1}$$

On sait que KC_{12n} et $KC_{12(n+1)}$ physisorbent l'hydrogène dans les cavités de la structure dodécale de leurs couches de potassium. Donc, le produit $KC_{24}H_y$ doit physisorber une quantité d'hydrogène telle que :

$$\frac{H_2}{K} = 1,9 (\beta + \gamma)$$

($KC_8H_{2/3}$, KC_{36} et KC_{48})



Or : $\alpha + \beta + \gamma = 1$ et $\frac{2\alpha}{3} = \gamma \Rightarrow \beta + \gamma = 1 - \frac{3\gamma}{2}$

$$\frac{H_2}{K} = 1,9 \left(1 - \frac{3\gamma}{2}\right)$$

La variation de la quantité d'hydrogène physisorbé doit donc être une fonction linéaire décroissante du taux d'hydrogénation chimique $\gamma = \frac{H}{K}$. Pour $\gamma = \frac{2}{3}$, il ne resterait plus que du graphite et $KC_8H_{2/3}$, et il n'y aurait plus de physisorption.

Sur la figure 26, la droite théorique est représentée avec les domaines d'existence des stades pauvres. Les points expérimentaux viennent se placer au voisinage de cette droite, d'où une nouvelle confirmation du modèle proposé.

4 - CAS DES COMPOSES TERNAIRES GRAPHITE - POTASSIUM - CESIUM

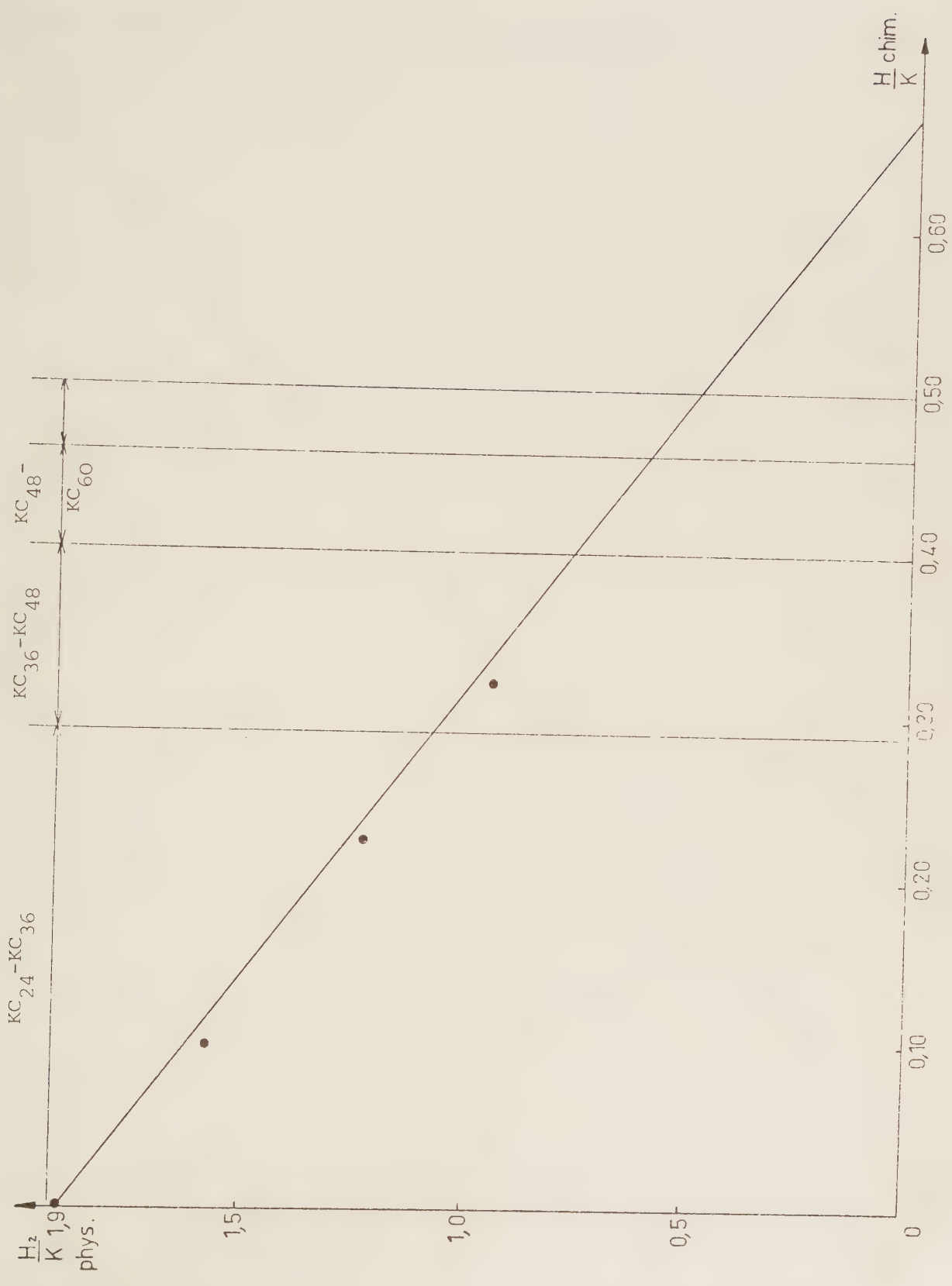
D. BILLAUD (19) a montré qu'il était possible d'insérer simultanément dans le graphite, deux alcalins lourds. Les composés les plus riches ainsi préparés ont pour formule : $M_x M'_{1-x} C_8$ ($0 < x < 1$; M et M' : alcalins lourds).

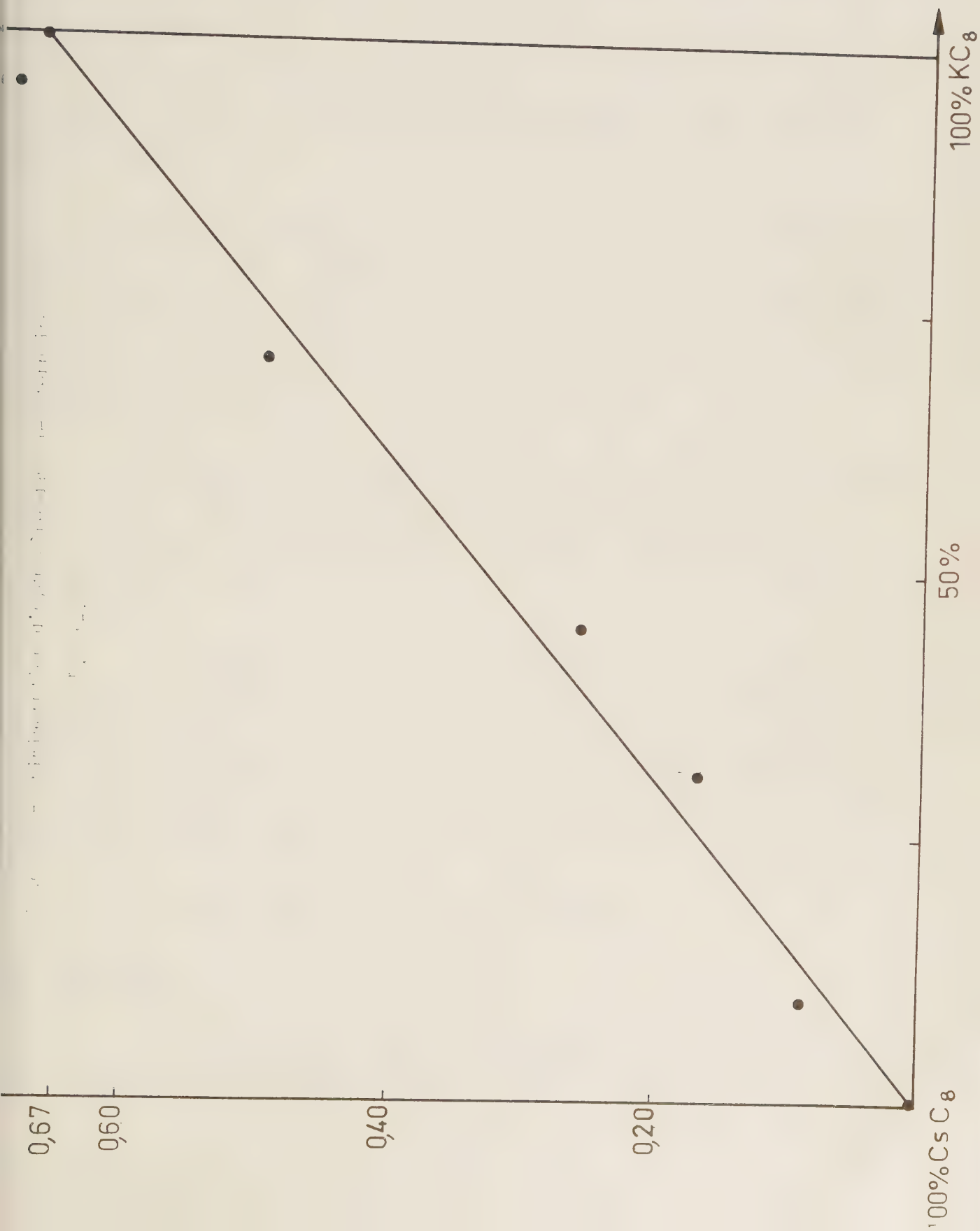
Lorsque x varie, l'écartement des feuillets graphitiques varie simultanément : la période d'identité du composé d'insertion passe de façon continue de sa valeur dans $M'C_8$ à celle qu'elle a dans MC_8 (x passant de 0 à 1). Cette variation en fonction de x n'est pas linéaire ; il apparaît un écart notable à la loi de Végard.

De plus, la répartition relative des atomes M et M' n'est pas ordonnée : il n'y a donc pas de surstructure. Les couches métalliques mixtes doivent cependant être octales comme dans les composés MC_8 et $M'C_8$.

Nous avons vu d'autre part que le composé KC_8 s'hydrogène assez facilement, pour conduire au ternaire $KC_8H_{2/3}$, tandis que CsC_8 ne peut, même sous forte pression, fixer l'hydrogène par chimisorption. Dans ces conditions, on peut se demander quel sera le comportement, en présence d'hydrogène des phases $K_x Cs_{1-x} C_8$.

Sur la figure 27, le taux d'hydrogénation $\frac{H}{K+Cs}$, à la saturation, est





représenté en fonction du paramètre x . L'hydrogénation a été réalisée à une température voisine de 100°C , et poursuivie pendant 4 à 5 jours.

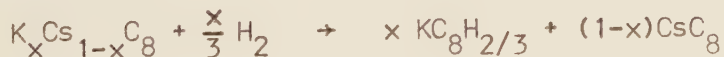
La droite tracée sur la figure 27, représente le taux d'hydrogénation théorique dans le cas où la phase $\text{K}_x\text{Cs}_{1-x}\text{C}_8$ se comporterait comme un mélange $x\text{KC}_8$, $(1-x)\text{CsC}_8$.

Les points expérimentaux se placent au voisinage de cette droite, ce qui semble indiquer que seul le potassium est susceptible de subir l'hydrogénation chimique.

Les deux alcalins sont certainement répartis de façon statistique dans les couches métalliques du composé ternaire de départ. Par contre, l'évolution avec le paramètre x , des diagrammes radiocristallographiques du produit hydrogéné, semble indiquer l'existence de deux phases : CsC_8 et $\text{KC}_8\text{H}_{2/3}$. Toutefois, cette observation est très délicate, en raison de la superposition de plusieurs réflexions des deux composés.

Le composé CsC_8 est mordoré, tandis que $\text{KC}_8\text{H}_{2/3}$ est bleu. Le ternaire, après fixation d'hydrogène, est mordoré lorsqu'il comporte peu de potassium, et bleu quand il en contient beaucoup. Pour les compositions intermédiaires, on obtient un mélange des deux teintes, ce qui tend à confirmer l'existence des deux phases.

On pourrait expliquer ce phénomène d'hydrogénation, en imaginant que les atomes de potassium se rassemblent sous l'action de l'hydrogène dans de petits domaines pour donner le ternaire $\text{KC}_8\text{H}_{2/3}$, tandis que le césium se concentre dans les autres domaines pour reformer CsC_8 . Donc, le composé de départ étant monophasé, il se peut bien que l'action de l'hydrogène le fasse éclater en deux phases solides selon la réaction :



5 - CONCLUSION

Les examens radio- et neutro-cristallographique du composé saturé en hydrogène, de formule $\text{KC}_8\text{H}_{2/3}$, ont montré qu'il appartenait au second stade,

et non pas au premier, comme on l'imaginait jusqu'ici. Il semble que les atomes de potassium se rassemblent sur la moitié de la surface des plans graphitiques, afin de former une double couche de potassium hydrogénée, selon la séquence C C K H K C C...

L'insertion d'un alcalin lourd dans le ternaire permet de préparer des composés inédits de "biinsertion" particulièrement riches en métal. En outre, ce phénomène confirme l'hypothèse de l'appartenance au second stade de $KC_8H_{2/3}$.

Enfin, les essais de physisorption d'hydrogène par le ternaire en cours d'hydrogénation chimique (KC_8H_x) permettent de suivre la réaction et nous conduisent à proposer un modèle de chimisorption.

Par ailleurs, l'association des examens radiocristallographiques et des mesures de physisorption indique que les produits $KC_{24}H_y$ sont des mélanges du ternaire $KC_8H_{2/3}$ et de deux composés binaires graphite - potassium pauvres en alcalin (modèle des stades pauvres successifs). Il en résulte bien sûr que la phase $KC_{24}H_y$ n'existe pas.

TROISIEME PARTIE

ESSAIS DE PHYSISORPTION DE L'HYDROGENE DANS D'AUTRES COMPOSES D'INSERTION

De nombreux essais d'hydrogénation physique ont été réalisés avec d'autres composés d'insertion du graphite. Parmi ceux-ci, deux critères ont guidé notre choix :

- le caractère lacunaire (ou non stoechiométrique) du composé
- son stade (deuxième ou supérieur).

1 - PHYSISORPTION SUR LE FLUORURE DE GRAPHITE

Le fluorure de graphite CF n'est pas un véritable composé d'insertion. L'atome de carbone y est tétravalent, et l'atome de fluor lui est lié au moyen d'une liaison covalente. Les plans graphitiques se plissent, de manière à réaliser l'édifice tétraédrique de l'atome de carbone.

Ce composé covalent fixe l'hydrogène à la température de l'azote liquide, mais dans un rapport relativement faible : $\frac{H_2}{F} \sim 0,02$. Il est susceptible aussi de fixer l'azote à cette même température : $\frac{N_2}{F} \sim 0,05$.

Ces résultats positifs, conduisent à penser, étant donnée la faiblesse des quantités de gaz fixé, qu'il s'agit d'un phénomène de physisorption superficielle, et non plus d'un effet de tamis moléculaire.

Cette sorption est elle aussi très rapide, et sa réversibilité est parfaite.

2 - AUTRES ESSAIS

Les résultats rassemblés dans ce tableau sont tous restés négatifs.

Composé	Stade	Structure	Augmentation de la distance interplanaire
BrC_8	2ème	non lacunaire	$3,70 \text{ \AA}$
Composé résiduel après désorption du brome de C_8Br	-	?	-
$\text{SbCl}_5\text{C}_{24}$	2ème	non lacunaire	$6,07 \text{ \AA}$
$\text{FeCl}_3\text{C}_{7,5}$	1ère	lacunaire	$6,05 \text{ \AA}$
Même composé après réduction du chlorure par un courant d'hydrogène à chaud	1er	lacunaire	$2,45 \text{ \AA}$
$\text{FeCl}_3\text{C}_{14,5}$	2ème	lacunaire	$6,05 \text{ \AA}$
Composés d'insertion de CrCl_3 et AuCl_3	1er et 2ème	lacunaire	$\text{CrCl}_3 : 6,10 \text{ \AA}$ $\text{AuCl}_3 : 3,44 \text{ \AA}$
Mêmes composés après réduction du chlorure	1er et 2ème	lacunaire	- -
SO_3C_{10}	2ème	lacunaire	$4,55 \text{ \AA}$

Il est difficile d'interpréter cet ensemble de résultats négatifs, d'autant que nombre de ces composés d'insertion présentent des lacunes dans leurs couches insérées. Toutefois, il est possible d'émettre un certain nombre d'hypothèses :

- l'élément inséré a des propriétés qui rendent la physisorption de l'hydrogène impossible, malgré la présence de cavités (impératifs thermodynamiques)
- l'accessibilité aux éventuelles cavités est difficile, voire impraticable

- la taille ou la forme des cavités est telle que la molécule d'hydrogène ne peut se placer.

On peut toutefois, envisager la possibilité de sorber d'autres gaz dans ces divers composés.

3 - PERSPECTIVES ULTERIEURES

Malgré ces échecs, de nouveaux essais de physisorption devront être entrepris avec des composés lamellaires d'insertion plus proches des composés graphite - alcalin lourd.

On peut envisager, tout d'abord, les composés graphite - alcalino-terreux, en cours de synthèse actuellement au laboratoire (20). Ils possèdent l'avantage d'être beaucoup moins réactifs que les composés des alcalins, et présentent peut-être des couches insérées non compactes.

D'autre part, les métaux alcalins s'insèrent également dans les disulfures lamellaires MS_2 ($M = Mo, Nb, Zr, Ti, Ta...$) (21, 22). Ces composés d'insertion chalcogénure - alcalin possèdent des couches insérées plus ou moins compactes. Les composés de premier stade eux-même présentent de très larges écarts à la stoechiométrie de saturation (pour K_xZrS_2 , x varie de 0,54 à 1) (23). Ces couches d'alcalin doivent donc être lacunaires, et leurs cavités doivent ressembler fortement à celles des couches dodécales de potassium. Il est donc vraisemblable que, dans cette gamme de composés, certains d'entre eux possèdent des propriétés de tamis moléculaire.

CONCLUSION

Ce travail apporte un ensemble de données nouvelles sur les systèmes carbone - métal alcalin - hydrogène.

L'étude de la physisorption de l'hydrogène par les composés graphite - potassium de stade supérieur à un a permis de préciser les résultats obtenus au Japon par TAMARU, et confirme l'existence d'une nouvelle classe de tamis moléculaires. Si la position des cavités est bien connue, celle des molécules adsorbées à l'intérieur de celles-ci n'a pu encore être précisée.

L'extension des mesures aux produits d'insertion du potassium dans les carbones graphitisables et les carbones durs, a montré que le caractère turbostratique du carbone n'exclut pas la formation de couches dodécales de potassium. Elle montre de plus la non simultanéité du changement de stade et du changement de structure des couches de métal inséré, lors du passage du composé le plus riche au composé de second stade.

La recherche d'autres tamis moléculaires dans la gamme des composés d'insertion du graphite est restée vaine jusqu'à présent. Mais, de nouvelles voies peuvent s'ouvrir avec les composés graphite - alcalino-terreux d'une part, et chalcogénure - métal d'autre part.

Contrairement à ce qui était admis jusqu'ici, l'hydrogénation chimique des divers composés graphite - potassium semble ne conduire qu'à un seul composé ternaire, de formule $\text{KC}_8\text{H}_{2/3}$. De plus, ce composé n'est pas de premier, mais de second stade : l'hydrogénation s'accompagne de la formation de doubles couches de potassium hydrogénées. C'est ce qu'ont montré les examens radio- et neutro- cristallographiques, ainsi que la préparation de composés de biinsertion

un type inédit, par fixation de nouvelles quantités de métal alcalin.

Enfin, la physisorption de l'hydrogène a permis d'obtenir sur les produits en cours d'hydrogénation des résultats qui confirment les études structurales, et conduit à proposer un mécanisme d'hydrogénation des composés à stades élevés.

ANNEXES

ANNEXE I

PREPARATION DES COMPOSES D'INSERTION

1 - PREPARATION DES COMPOSES

Le potassium est préparé selon la méthode de Hackspill. On réalise le déplacement du métal alcalin de son chlorure, par le calcium à 800°C sous vide :



Les divers échantillons de carbones utilisés sont caractérisés par leur provenance et leur température maximale de recuit (HTT) :

graphite naturel de Ceylan - 3000°C

cokes de pétrole S.E.R.S. - 1250°C et 2000°C

cokes de saccharose - 1000°C et 2000°C

cokes d'anhracite du Vietnam - 1650°C

carbone vitreux V25 - 2500°C

pyrographite PGCL - 2800°C

fibres de carbone : AC 34 ex-polyacrylonitrile - 1200°C

AG 18 ex-polyacrylonitrile - 2800°C

VSC 30 ex-rayonne - 1100°C

Les composés sont préparés par la méthode classique du tube à deux boules (24). Le potassium en excès est distillé sur le carbone. Et, en maintenant, entre les deux boules du tube, des différences de températures adéquates, on obtient des composés d'insertion de stades déterminés.

2 - ANALYSE DES COMPOSES

Une calcination du composé à 600°C donne du carbonate de potassium, qui est mis en solution, puis dosé par acidimétrie à l'aide d'une solution sulfurique 0,1N.

Il est donc rare que les composés soient rigoureusement stoechiométriques, surtout lorsque le stade est supérieur à un. Ceci est en accord avec les isobares de N. PLATZER (25).

ANNEXE II

TRACE D'UNE ISOTHERME

Pour tracer une isotherme, on réalise un nombre p d'introductions d'hydrogène, chacune d'elles fournissant une fois l'équilibre atteint, un point de l'isotherme.

Pour la i ème introduction, on appelle :

- V_i : volume étalonné avant ouverture de la cellule
- V'_i : volume étalonné après avoir atteint l'équilibre
- P_i : pression d'hydrogène dans le volume étalonné, avant l'ouverture de la cellule
- P'_i : pression d'équilibre, après ouverture de la cellule
- N_i : nombre de molécules sorbées au cours de l'introduction
- n'_i : nombre de molécules sorbées au cours de l'introduction, rapporté à un atome de potassium
- n_i : nombre de molécules sorbées au cours des i premières introductions, rapporté à un atome de potassium
- T : température froide de la cellule
- T' : température ambiante
- v : fraction du volume de la cellule à la température T
- v' : fraction du volume de la cellule à la température T'
- α : coefficient multiplicatif tel que $\alpha = \frac{n'_i}{N_i}$

La cellule étant isolée, il reste en présence de l'adsorbant :

$$\frac{P'_i}{R} \left[\frac{v}{T} + \frac{v'}{T'} \right] \text{ moles de gaz}$$

On introduit en plus :

$$\frac{P_i V_i}{RT'} \quad \text{moles de gaz}$$

Soit au total :

$$\frac{P'_{i-1}}{R} \left[\frac{v}{T} + \frac{v'}{T'} \right] + \frac{P_i V_i}{RT'} \quad \text{moles de gaz}$$

Une fois, l'équilibre atteint, il reste en présence de l'adsorbant :

$$\frac{P'_i}{R} \left[\frac{v' + V'_i}{T'} + \frac{v}{T} \right] \quad \text{moles de gaz}$$

Le composé a donc fixé au cours de l'introduction :

$$N_i = \frac{P'_{i-1}}{R} \left[\frac{v}{T} + \frac{v'}{T'} \right] + \frac{P_i V_i}{RT'} - \frac{P'_i}{R} \left[\frac{v' + V'_i}{T'} + \frac{v}{T} \right] \quad \text{moles de gaz}$$

$$N_i = \frac{1}{RT'} \left[P_i V_i + P'_{i-1} v' - P'_i (V'_i + v') \right] - \frac{v}{RT} (P'_i - P'_{i-1})$$

On en déduit aisément :

$$n'_i = \alpha N_i \quad \text{et} \quad n_i = \sum_{j=1}^{j=i} n'_j = \alpha \sum_{j=1}^{j=i} N_j$$

L'isotherme est la courbe n_i vs P'_i .

ANNEXE III

THERMODYNAMIQUE DE LA SORPTION SIMPLE

L'équilibre du solide et du gaz est divariant : 2 constituants et 2 phases. Si on appelle s, la phase sorbée, et g, la phase gazeuse, l'équilibre a lieu lorsque les potentiels chimiques sont égaux :

$$\mu_s = \mu_g$$

Il résulte de cette relation que :

$$h_s - Ts_s = h_g - Ts_g$$

$$\text{soit : } s_g - s_s = \frac{h_g - h_s}{T} \text{ à l'équilibre.}$$

Si l'on passe d'un état d'équilibre à un état d'équilibre voisin en modifiant T, P et n (nombre de molécules sorbées) :

$$d\mu_g = d\mu_s$$

$$-s_g dT + v_g dP = -s_s dT + v_s dP + \left[\frac{d\mu_s}{dn} \right]_{T,P} dn$$

On peut négliger le volume v_s de la phase sorbée. L'état du solide ne dépend alors que des variables T et n. Si de plus, on a affaire à un gaz parfait :

$$v_g = \frac{RT}{P}$$

La relation précédente devient alors :

$$-s_g dT + RT d \log P = -s_s dT + \left[\frac{d\mu_s}{dn} \right]_{T,P} dn$$

On peut en déduire :

$$RT \left[\frac{d \log P}{dT} \right]_n = s_g - s_s = \frac{h_g - h_s}{T}$$

$(h_g - h_s)$ est généralement appelée "chaleur isostérique de sorption". Si l'on suppose en première approximation que cette grandeur est indépendante de la température dans le domaine étudié (cette approximation est justifiée par le fait que la température critique de l'hydrogène - 33,3 K - est encore assez éloignée), on peut intégrer la relation précédente.

$$\left[\frac{d \log P}{dT} \right]_n = - \frac{h_g - h_s}{R}$$

$$\log P = - \frac{h_g - h_s}{RT} + \text{Cte à } n \text{ constant.}$$

Pour un gaz parfait, on peut montrer que :

$$h_g = h_g^0 \quad \text{enthalpie et}$$

$$s_g = s_g^0 - R \log P \quad \text{entropie standards}$$

$$\text{Donc : } \log P = - \frac{s_g - s_s}{R} + \text{Cte}$$

$$\log P = - \frac{s_g^0 - s_s}{R} + \log P + \text{Cte}$$

$$\text{Cte} = \frac{s_g^0 - s_s}{R}$$

Et finalement :

$$\log P = - \frac{h_g^0 - h_s}{RT} + \frac{s_g^0 - s_s}{R} \quad \text{à } n \text{ constant}$$

Pour n fixé, la courbe $\log P$ vs $\frac{1}{T}$ doit être une droite dont la pente et l'ordonnée à l'origine fournissent respectivement la chaleur isostérique et l'entropie différentielle de sorption.

ANNEXE IV

THERMODYNAMIQUE DE LA SORPTION SELECTIVE

1 - DESCRIPTION DU SYSTEME

Le composé KC_{24} est en présence d'une phase gazeuse hydrogène - deutérium à 77 K.

On admet que les molécules viennent se sorber sans dissociation et que tous les sites de sorption sont occupés, les pressions partielles en chacun des isotopes étant largement supérieures aux pressions d'équilibre.

Le système est trivariant : 3 constituants indépendants et 2 phases. Lorsque température et pression totale sont fixées, toutes les grandeurs thermodynamiques ne dépendent plus que d'un paramètre (le titre molaire en hydrogène dans la phase sorbée, par exemple).

2 - ETUDE DE L'EQUILIBRE DU SYSTEME

La température et la pression totale du système sont fixées. A l'équilibre, des molécules sorbées s'échappent dans la phase gazeuse, et des molécules du gaz viennent se fixer dans les sites ainsi libérés.

Les potentiels chimiques de l'hydrogène et du deutérium dans la phase gazeuse valent :

$$\mu_{H_2}^g = \mu_{H_2}^{g_0} + RT \log P_{H_2}$$

$$\mu_{D_2}^g = \mu_{D_2}^{g_0} + RT \log P_{D_2}$$

Les potentiels chimiques, dans la phase sorbée, pourront s'écrire :

$$\mu_{H_2}^s = \mu_{H_2}^{s_0} + RT \log h$$

$$\mu_{D_2}^s = \mu_{D_2}^{s_0} + RT \log d$$

Il faut noter que les potentiels chimiques de l'hydrogène ou du deutérium dans chacune des deux phases ne sont pas égaux :

$$\mu_{H_2}^s \neq \mu_{H_2}^g$$

En effet, nous avons affaire à un équilibre "forcé", qui n'est pas un véritable équilibre thermodynamique : il y a dépense d'énergie lors de l'échange d'une très petite quantité d'hydrogène entre les phases gazeuse et sorbée.

Par contre, il y a équilibre thermodynamique pour l'échange hydrogène - deutérium entre les deux phases.

Ainsi, lorsque dn moles d'hydrogène passent de la phase gazeuse à la phase sorbée et que dn moles de deutérium passent de la phase sorbée à la phase gazeuse, la variation d'enthalpie libre devra être nulle :

$$\Delta G = \mu_{H_2}^s dn - \mu_{D_2}^s dn - \mu_{H_2}^g dn + \mu_{D_2}^g dn = 0$$

$$(\mu_{H_2}^{s_0} - \mu_{D_2}^{s_0}) - (\mu_{H_2}^{g_0} - \mu_{D_2}^{g_0}) = RT \log P_{H_2} - RT \log P_{D_2} - RT \log h + RT \log d$$

$$RT \log \frac{P_{H_2}}{P_{D_2}} \times \frac{d}{h} = \text{Cte} \quad \Longrightarrow$$

$$\frac{P_{H_2}}{P_{D_2}} \times \frac{d}{h} = K$$

Cette relation entre les pressions partielles et les titres molaires dans la phase sorbée, peut encore s'écrire sous la forme :

$$\frac{h'}{d'} \times \frac{d}{h} = K \quad \text{ou} \quad \frac{d}{d'} = K \frac{h}{h'}$$

ANNEXE V

CALCUL THEORIQUE DES INTENSITES DES REFLEXIONS 001 DU COMPOSE $KC_8H_{2/3}$ (DIFFRACTION X ET NEUTRONIQUE)

1 - DIFFRACTION X

d est la distance qui sépare les deux plans de potassium adjacents dans la séquence C C K H K C C..., du composé $KC_8H_{2/3}$.

8C ————— Du fait de leur très faible coefficient de
8C ————— diffusion, les atomes d'hydrogène n'interviennent pas. L'expression du facteur de
K - - - - - structure s'écrit (raie 001) :
K - - - - - $\downarrow d$
8C —————

$$F^2 = A^2 + B^2$$

$$\text{avec : } A + iB = 8f_C \left[\exp(-2i\pi l \frac{3,35}{11,88}) + \exp(-2i\pi l) \right] + f_K \left[\exp(-2i\pi l \frac{7,62 - d/2}{11,88}) + \exp(-2i\pi l \frac{7,62 + d/2}{11,88}) \right]$$

Le facteur de multiplicité est identique pour toutes les réflexions 001. Et le facteur de Lorentz - polarisation s'écrit :

$$L.P. = \frac{1 + \cos^2 2\theta \cos^2 2\alpha}{1 + \cos^2 2\alpha} \frac{1}{\sin^2 \theta \cos \theta}$$

θ : angle de Bragg

α : angle de réflexion du monochromateur à lame de quartz.

L'intensité de la raie 001 vaut donc :

$$I = L.P. \times F^2$$

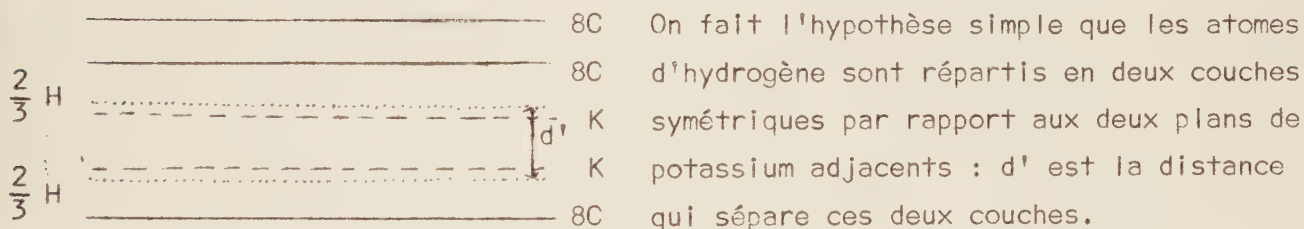
On peut déterminer les intensités relatives des diverses réflexions 001 en les rapportant à la plus intense (= 100%).

En faisant varier d , on suit l'évolution de l'intensité de ces réflexions ($1 \leq l \leq 5$). Par comparaison des intensités calculées et des intensités mesurées, il est possible de déterminer la distance d :

$$d \approx 2,45 \text{ \AA}$$

2 - DIFFRACTION NEUTRONIQUE

Les atomes d'hydrogène sont maintenant visibles. De plus, l'amplitude de diffusion des atomes de protium est négative, tandis que celle des atomes de deutérium est positive ; il est donc intéressant de comparer les diagrammes des deux composés $KC_8H_{2/3}$ et $KC_8D_{2/3}$.



L'expression du facteur de structure s'écrit (raie 001) :

$$F'^2 = A'^2 + B'^2$$

avec : $A' + iB' = 8b_C \left[\exp(-2i\pi l \frac{3,35}{11,88}) + \exp(-2i\pi l) \right]$

$$+ b_K \left[\exp(-2i\pi l \frac{6,40}{11,88}) + \exp(-2i\pi l \frac{8,84}{11,88}) \right]$$

$$+ \frac{2}{3} b_H \left[\exp(-2i\pi l \frac{7,62 - d'/2}{11,88}) + \exp(-2i\pi l \frac{7,62 + d'/2}{11,88}) \right]$$

Ici encore, le facteur de multiplicité est identique pour toutes les réflexions 001. Si on néglige le facteur d'agitation thermique, l'intensité de la réflexion 001 s'écrit :

$$I' = \frac{F'^2}{\sin\theta \sin 2\theta}$$

θ : angle de Bragg

En les rapportant à la plus intense (= 100%), on calcule les intensités relatives de chacune des réflexions 00l.

Lorsque d' varie, on suit l'évolution de l'intensité des réflexions ($1 \leq l \leq 7$).

En comparant de nouveau les intensités calculées et les intensités mesurées, on détermine d'. La meilleure concordance est obtenue pour d' = 0 (une seule couche d'hydrogène, à égale distance des deux plans de potassium adjacents).

BIBLIOGRAPHIE

- 1 - R. DIEBOLD et A. HEROLD *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1963, pp. 578-586
- 2 - N. DAUMAS *Thèse docteur - ingénieur, Nancy*, 1970
- 3 - D. SAEHR et A. HEROLD *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1965, n° 11, pp. 3130 - 3136
- 4 - M. COLIN et A. HEROLD *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1971, n° 6, pp. 1982 - 1990
- 5 - C. GEHIN *Thèse 3ème Cycle, Nancy*, 1971
- 6 - K. WATANABE, M. SOMA, T. ONISHI et K. TAMARU *Nature Phys. Sc.*, 1971, 233, pp. 160-161
- 7 - J. ROUQUEROL *"Thermochimie", Editions du C.N.R.S., Paris* 1972, pp. 537-545
- 8 - B. CARTON *Thèse, Nancy*, 1971
- 9 - C. HERINCKX, R. PERRET et W. RULAND *Journée Franco-Allemande d'étude des carbones - 10.12.71*
- 10 - M. PORTMANN *D.E.A., Nancy*, 1974
- 11 - K. WATANABE, T. KONDOW, T. ONISHI et K. TAMARU *Chemistry Letters*, 1972, pp. 477-478
- 12 - K. WATANABE, T. KONDOW, M. SOMA, T. ONISHI et K. TAMARU *Proc. R. Soc. Lond. A*, 1973, pp. 51-67
- 13 - D. SAEHR *Thèse docteur - ingénieur, Strasbourg*, 1960
- 14 - M. COLIN *Thèse, Nancy*, 1970
- 15 - C. GEHIN et A. HEROLD *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1972, n° 10, pp. 3767-3774
- 16 - P. LAGRANGE, A. METROT et A. HEROLD *C.R. Acad. Sc. Paris*, 1974, 278, série C, pp. 701-703
- 17 - N. DAUMAS et A. HEROLD *C.R. Acad. Sc. Paris*, 1969, 268, série C, p. 373
- 18 - G. FURDIN et C. ZELLER *C.R. Acad. Sc. Paris*, 1972, 275, série B, p. 717
- 19 - D. BILLAUD *Thèse, Nancy*, 1973
- 20 - D. GUERARD et A. HEROLD *C.R. Acad. Sc. Paris*, 1974, 279, série C, pp. 455-456
- 21 - W. RÜDORFF *Angew. Chem.*, 1959, n° 15/16, pp. 487-491

- 22 - J. ROUXEL, J. COUSSEAU et
L. TRICHET
- 23 - L. TRICHET
- 24 - A. HEROLD
- 25 - N. PLATZER

C.R. Acad. Sci. Paris, 1971, série C,
pp. 243-246

Thèse, Nantes, 1973

C.R. Acad. Sci. Paris, 1951, 232, p. 838

Thèse, Paris, 1959

